

---

# Erzeugung von Wasserstoff aus Glycerol durch Aqueous-Phase-Reforming

---

Dissertation - Kerstin Lehnert

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

---

---

# Erzeugung von Wasserstoff aus Glycerol durch Aqueous-Phase-Reforming

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Kerstin Lehnert  
aus Borna

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Tag der Einreichung	13.12.2010
Tag der mündlichen Prüfung:	07.02.2011

Darmstadt 2011

D17

---

*Für meine Familie!*

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.01.2006 bis 30.06.2009 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

#### *Publikationen in Fachzeitschriften*

K. Lehnert, P. Claus

"Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol"

*Catal. Commun.* **2008**, 9, 2543.

A. Brandner, K. Lehnert, A. Bienholz, M. Lucas, P. Claus

"Production of biomass-derived Chemicals and Energy: Chemocatalytic conversions of Glycerol"

*Top. Catal.* **2009**, 52, 278.

#### *Vorträge*

K. Lehnert, P. Claus

"Erzeugung von Wasserstoff aus Glycerol durch Aqueous-Phase-Reforming an Pt-Sn-Katalysatoren", *40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 14.-16. März 2007, Weimar, DECHEMA-Tagungsband S. 94.

K. Lehnert, P. Claus

"Hydrogen from Glycerol by Aqueous-Phase Reforming", *5<sup>th</sup> International Conference on Environmental Catalysis*, 31. August - 03. September 2008, Belfast, UK, Oral Presentation R9.

#### *Poster-Präsentationen*

K. Lehnert, P. Claus

"Production of hydrogen from glycerol by Aqueous-Phase Reforming on platinum based catalysts", *Europacat VIII*, 26.-31. August 2007, Turku, Finnland, Poster P12-33.

P. Claus, K. Lehnert, P. Bauer, A. Bienholz, A. Brandner, M. Lucas

"Produktion hochwertiger Chemikalien auf Biomassebasis: Umsetzung von Glycerol und Linolsäure", *Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe - Chemie, Biotechnologie, Verfahrenstechnik*, 17.-19. Februar 2008, Frankfurt, Tagungsband S. 56.

K. Lehnert, P. Claus

"Katalytische Umwandlung bioverfügbarer Rohstoffe aus wässriger Phase zur H<sub>2</sub>-Gewinnung", *41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 27.-29. Februar 2008, Weimar, DECHEMA-Tagungsband S. 105.

K. Lehnert, P. Claus

"Conversion of Glycerol to Hydrogen by Aqueous-Phase Reforming", *14th International Congress on Catalysis*, 13.-18. Juli 2008, Seoul, Korea, Poster PI-42-60, Tagungsband S. 232.

# Danke

Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein ganz besonderer Dank gilt dabei Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus. Zum einen möchte ich mich für die Gelegenheit bedanken, die Promotion in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Zum anderen danke ich für die stets gute Zusammenarbeit, die anregenden Diskussionen und die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf einer Vielzahl von nationalen und internationalen Tagungen vorzustellen.

Außerdem danke ich Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Der Faudi-Stiftung danke ich für die Finanzierung des Projektes.

Martin Lucas danke ich ganz besonders für seine Hilfe bei technischen Problemen, fachlichen Rat und die unermüdliche Vorbereitung auf das wahre Leben. Ich werde die Weisheiten vermissen.

Florian Klasovsky, Torsten Schulz, Martin Steffan und Jürgen Arras danke ich für die Durchführung verschiedener Katalysatorcharakterisierungen. Laura Rössmann danke ich für die im Rahmen einer Hauptvertiefung geleistete Arbeit.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, besonders meinen Bürokollegen Margarete Klimczak und Christian Breuer, danke ich für die gute Zusammenarbeit, Diskussionsbereitschaft und die tolle Stimmung.

Auch auf meine persönliche Entwicklung hatten viele Menschen während der letzten Jahre einen großen Einfluss. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle Gise, Claudia und Thorsten, die mich besonders bei der Verwirklichung meiner sportlichen Ziele motiviert und tatkräftig unterstützt haben. *Keep on running!*

Meine Familie und Freunde, ganz besonders meine Mutter, Bernhard, meiner Schwester und Jan haben mich immer unterstützt. Den Dank dafür kann ich nicht in Worte fassen. Bernhard danke ich außerdem für die Durchsicht der Arbeit, seine konstruktiven Beiträge und die Motivationsschübe besonders während der Endphase dieser Arbeit.

# Inhalt

<b>1</b>	<b>STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1</b>	<b>ERZEUGUNG VON WASSERSTOFF AUS FOSSILEN ROHSTOFFEN .....</b>	<b>7</b>
1.1.1	ALLGEMEINES .....	7
1.1.2	DAMPFREFORMIERUNG.....	8
1.1.3	PARTIELLE OXIDATION.....	10
1.1.4	AUTOTHERME REFORMIERUNG.....	11
1.1.5	PYROLYSE.....	12
<b>1.2</b>	<b>NUTZUNG NACHWACHSENDER ROHSTOFFE ZUR WASSERSTOFFGEWINNUNG .....</b>	<b>12</b>
1.2.1	ALLGEMEINE VERFAHREN.....	12
<b>1.3</b>	<b>AQUEOUS-PHASE-REFORMING .....</b>	<b>15</b>
1.3.1	MECHANISMUS UND KINETIK.....	16
1.3.2	MONOMETALLISCHE KATALYSATOREN.....	20
1.3.3	BIMETALLISCHE KATALYSATOREN.....	22
1.3.4	TRÄGERMATERIAL .....	24
1.3.5	EINFLUSS DER EDUKTE.....	25
1.3.6	STEUERUNG DER SELEKTIVITÄT IN RICHTUNG ALKANE.....	26
<b>1.4</b>	<b>GLYCEROL .....</b>	<b>28</b>
1.4.1	HERSTELLUNG UND VERWENDUNG.....	28
1.4.2	APR-REAKTION MIT GLYCEROL.....	32
<b>2</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG.....</b>	<b>33</b>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES.....</b>	<b>35</b>
<b>3.1</b>	<b>KATALYSATORPRÄPARATION .....</b>	<b>35</b>
3.1.1	INCIPIENT WETNESS.....	35

3.1.2	SOL-METHODE.....	37
<b>3.2</b>	<b>KATALYSATORVORBEHANDLUNG.....</b>	<b>37</b>
<b>3.3</b>	<b>KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG.....</b>	<b>38</b>
<b>3.4</b>	<b>APR-REAKTION .....</b>	<b>38</b>
3.4.1	DURCHFÜHRUNG .....	38
3.4.2	ANALYTIK .....	39
3.4.3	AUSWERTUNG .....	40
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1</b>	<b>KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG.....</b>	<b>42</b>
4.1.1	ICP .....	42
4.1.2	CHEMISORPTION.....	43
4.1.3	TEM.....	43
<b>4.2</b>	<b>MONOMETALLISCHE PLATIN-KATALYSATOREN .....</b>	<b>45</b>
4.2.1	EINFLUSS DES TRÄGERMATERIALS.....	45
4.2.2	EINFLUSS DES METALLSALZES.....	53
4.2.3	EINFLUSS DER PRÄPARATIONSMETHODE.....	55
4.2.4	UNTERSUCHUNG DER STRUKTURENSITIVITÄT DER APR-REAKTION .....	56
4.2.5	VARIATION DER METALLBELADUNG.....	59
<b>4.3</b>	<b>BIMETALLISCHE PLATIN-ZINN-KATALYSATOREN .....</b>	<b>63</b>
<b>4.4</b>	<b>VERÄNDERUNG DER REAKTIONSBEDINGUNGEN .....</b>	<b>66</b>
4.4.1	VARIATION DER EDUKTKONZENTRATION.....	66
4.4.2	FÜLLMATERIALIEN .....	67
4.4.3	TEMPERATUR .....	68
4.4.4	DRUCK.....	69
4.4.5	PH-WERT.....	70
<b>4.5</b>	<b>VARIATION DER EDUKTE.....</b>	<b>73</b>



4.5.1	ROHGLYCERIN .....	73
4.5.2	PROPYLENGLYKOL.....	74
<b>4.6</b>	<b>STOFFTRANSPORT.....</b>	<b>75</b>
4.6.1	PORENDIFFUSION .....	75
4.6.2	FILMDIFFUSION .....	79
4.6.3	ANWENDUNG VON KRITERIENGLEICHUNGEN FÜR DIE APR-REAKTION AN PT_3/PURALOX.....	81
4.6.4	MADON-BOUDART-TEST .....	82
<b>4.7</b>	<b>KINETISCHE BETRACHTUNGEN.....</b>	<b>84</b>
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>86</b>
<b>6</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>99</b>

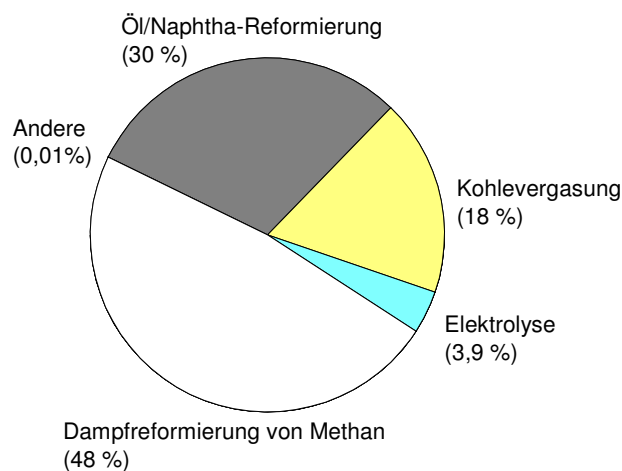
# 1 Stand der Wissenschaft und Technik

## 1.1 Erzeugung von Wasserstoff aus fossilen Rohstoffen

### 1.1.1 Allgemeines

Wasserstoff wird als Energieträger der Zukunft bezeichnet (1). Er kann in reiner Form direkt als Brennstoff oder zur Erzeugung von elektrischer Energie in Brennstoffzellen genutzt werden. Der Vorteil gegenüber fossilen Brennstoffen besteht darin, dass bei der Umsetzung mit Sauerstoff nur Wasser als Abfallprodukt entsteht. Dadurch kann die Emission an CO<sub>2</sub>, einem Treibhausgas, verringert werden. Daneben dient Wasserstoff als Reaktand für industriell wichtige Prozesse, wie zum Beispiel in der Ammoniaksynthese oder bei Hydrierungen (2). Um eine effiziente Wasserstoff-Ökonomie zu etablieren, müssen allerdings Wege gefunden werden, diesen möglichst kostengünstig mit Hilfe nachhaltiger, umweltschonender Verfahren zu produzieren.

Die heutige Erzeugung von Wasserstoff erfolgt hauptsächlich aus fossilen Energieträgern, wie Erdöl oder Erdgas (3, 4). Andere Wege, Wasserstoff zu erzeugen, nutzen dagegen elektrischen Strom oder Licht. Abbildung 1-1 gibt einen Überblick über die industriell am häufigsten angewendeten Prozesse zur Produktion von Wasserstoff (5).



**Abbildung 1-1 Produktionsmethoden für Wasserstoff (industrielle Relevanz) (5).**

Der industriell am häufigsten angewandte und sehr gut studierte Prozess zur Gewinnung von Wasserstoff ist dabei die Dampfreformierung von Methan. In der Weiterentwicklung zur Optimierung der Wasserstoffausbeute und der Energieeffizienz des Prozesses werden häufig autotherme Reformierung oder partielle Oxidation mit der eigentlichen Dampfreformierung kombiniert. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren sind in

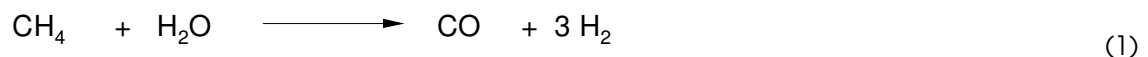
Tabelle 1-1 gegenübergestellt. Im Folgenden sollen diese Prozesse näher vorgestellt werden.

**Tabelle 1-1 Vor- und Nachteile der verschiedenen Reformierungsprozesse (4).**

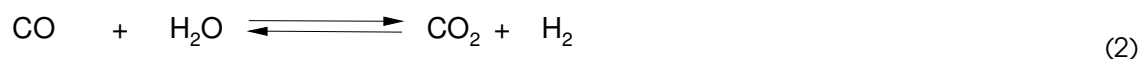
Verfahren	Vorteile	Nachteile
Dampfreformierung	am häufigsten angewendet ohne O <sub>2</sub> -Zufuhr geringe Temperaturen hohes H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis	hohe Emissionen
Autotherme Reformierung	geringe Methanbildung geringere Temperaturen als für partielle Oxidation	Zufuhr von Luft oder O <sub>2</sub> nötig geringe industrielle Erfahrung
Partielle Oxidation	tolerant gegen Schwefel ohne Katalysator geringe Methanbildung	geringes H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis hohe Temperaturen Bildung von Ruß

### 1.1.2 Dampfreformierung

Die Dampfreformierung ist der industriell am häufigsten eingesetzte Weg zur Erzeugung von Wasserstoff (3). Als Edukte dienen Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Methan, welches den Hauptbestandteil des Erdgases repräsentiert. Daneben zeichnet sich Methan durch ein sehr hohes Verhältnis von H zu C aus (H:C = 4 für Methan, H:C = 2,3 für Heptan). Um Wasserstoff aus Methan zu erzeugen, müssen zunächst C-H-Bindungen gebrochen werden, wodurch CO und H<sub>2</sub> entstehen (1). Dieser Prozess ist endotherm ( $\Delta H^{\circ}_{298K} = 206 \text{ kJ/mol}$ ) und stellt zugleich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar (6).



Häufig werden Katalysatoren eingesetzt. Dabei laufen eine Reihe von Elementarreaktionen ab, die unter anderem Wechselwirkungen der Reaktanden mit der Katalysatoroberfläche beinhalten (7, 8). Durch die Spaltung des Wasser entstehen gasförmiger H<sub>2</sub> und an der Metalloberfläche adsorbierter Sauerstoff. Aus Methan entsteht durch dissoziative Adsorption eine Methylspezies, daraus resultieren über weitere Dehydrierungsschritten CO und H<sub>2</sub>. Die erforderlichen hohen Energiemengen werden beim Dampfreformieren in Form von Wärme zugeführt. Außerdem wird die Reaktion bevorzugt bei niedrigen Drücken durchgeführt, da dann nach dem Prinzip von Le Chatelier das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben wird.



Um reinen Wasserstoff zu erhalten, muss das CO aus dem Produktgas entfernt werden. Dies kann durch eine nachgeschaltete Wasser-Gas-Shift-Reaktion (2), welche CO in

CO<sub>2</sub> umwandelt, realisiert werden. Dabei wird Energie frei ( $\Delta H^{\circ}_{298K} = -41 \text{ kJ/mol}$ ) (6). Das entstandene CO<sub>2</sub> kann dann durch chemische Absorption oder Druckwechseladsorption aus dem Produktgas entfernt werden (5). Dadurch wird auch hier das Gleichgewicht der Wasser-Gas-Shift-Reaktion in Richtung der Produkte verschoben.

Für die Reformierung finden hauptsächlich Metall/Träger-Katalysatoren mit Metallen der Gruppen 8, 9 und 10 sowie SiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterialien Anwendung (3). Edelmetallkatalysatoren zeigen zwar eine hohe Aktivität, wurden allerdings aus Kostengründen durch Nickel als Hauptmetall ersetzt. Die Aktivität dieser Katalysatoren wird besonders durch die Dispersität des Metalls bestimmt. Außerdem müssen sie den extremen Reaktionsbedingungen, wie Temperaturen zwischen 700 und 1250 K und Wasserdampf-Partialdrücken bis 30 bar, standhalten. Durch thermodynamische Limitierung der Reaktion werden im Allgemeinen nur Methanumsätze von 10 % erreicht, höhere Umsätze werden erst bei Temperaturen über 1170 K verzeichnet. Bei diesen hohen Temperaturen liegt das besondere Augenmerk für den industriellen Prozess auf einer effizienten Wärmeübertragung. Durch Stoff- und Wärmetransporteinflüsse werden Katalysatorwirkungsgrade von lediglich 5 % erreicht (9). Um dieses Problem zu umgehen, wurden Reaktoren mit Mikrokanälen konstruiert (10). Hier wird die Reaktion durch die intrinsische Kinetik kontrolliert.

Um Katalysatordeaktivierung zu vermindern muss die Bildung von Kohlenstoff (Boudart-Reaktion 3.4) während der Reaktion unterbunden werden. Hierbei üben besonders die Reaktionskinetik, die Reaktionsbedingungen und das Reaktordesign einen großen Einfluss auf die Menge an gebildetem Kohlenstoff aus (7).

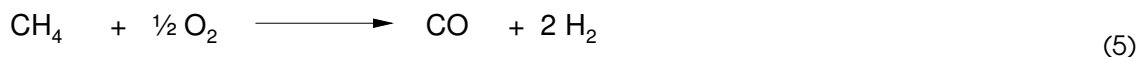


Für Nickelkatalysatoren kann es dabei zur Ausbildung von Nickelcarbiden kommen, die unter Reaktionsbedingungen nicht stabil sind (2). Die Konsequenz ist die Bildung von Kohlenstofffasern auf der Nickeloberfläche bevorzugt an Stufenplätzen. An kleineren Nickelpartikeln wird weniger Kohlenstoffbildung beobachtet, da die für die Polymerisation von monoatomaren C-Spezies nötigen Ensembles nicht gebildet werden können. Dieser Effekt kann auch durch den Zusatz von Schwefel zu Nickel erzielt werden (11), was zu selektiver Vergiftung der Katalysatoroberfläche führt. Eine weitere Möglichkeit, die Deaktivierung durch Carbiddbildung zu verhindern, besteht in der Legierung des Nickels mit Metallen wie Ge, Sn, Pb, As, Sb oder Bi (6). Allerdings wird dadurch die katalytisch aktive Oberfläche herabgesetzt, was sich in einer verminderten Reformierungsaktivität widerspiegelt.

Ein promotierender Effekt wird beobachtet, wenn  $\text{SiO}_2$  durch  $\text{MgO}$  ersetzt wird (6). Als Ursache wird eine erhöhte Wasseradsorption an  $\text{MgO}$  und verminderte Kohlenstoffbildung angeführt. Insgesamt kann durch diesen Prozess eine Effizienz von 85 % bezogen auf den Heizwert des Edukts erreicht werden.

### 1.1.3 Partielle Oxidation

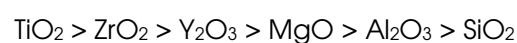
Da Dampfreformierung einen sehr hohen Energieeintrag erfordert, wurde nach kostengünstigeren Alternativen gesucht. Die partielle Oxidation (POX, 5) stellt eine solche Möglichkeit dar (12).



Die Reaktion kann sowohl heterogen katalysiert als auch ohne den Einsatz eines Katalysators durchgeführt werden. Die letztgenannte Reaktion wird dabei unter Zufuhr von Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 1570 und 1770 K durchgeführt. Dadurch wird die vollständige Umsetzung der Edukte und eine Verminderung der Rußproduktion gewährleistet. Es können Wasserstoffselektivitäten von über 90 % erzielt werden. Da es sich bei dieser Reaktion um eine Gasphasenreaktion mit Volumenvergrößerung handelt (5), führt eine Erhöhung des Drucks, gemäß dem Prinzip von Le Chatelier, zu einer Absenkung der Wasserstoffbildung.

Durch den Zusatz eines Katalysators kann die Reaktionstemperatur auf ca. 950 K herabgesetzt werden. Auch hier werden, analog zur Dampfreformierung, bevorzugt Nickel oder Rhodium als Aktivmetalle und Aluminiumoxid als Träger verwendet. Es wird angenommen, dass Wasser dissoziativ an Aluminiumoxid adsorbiert und somit den Sauerstoff für die Reaktion am Metallzentrum zur Verfügung stellt (13). Auch hier muss bei Wahl des Katalysators die hohe Vergiftungsanfälligkeit von Nickel durch Koksbildung gegenüber den hohen Kosten des Rhodiums abgewogen werden. Die Stabilität der Katalysatoren kann durch die Wahl des geeigneten Trägers und/oder den Zusatz von Promotoren erhöht werden. Für Nickel erwies sich dabei Aluminiumoxid als Träger der Wahl.

Iridiumkatalysatoren wurden ebenfalls untersucht (14). Die mechanistische Grundlage basiert für Iridium ebenfalls auf einer Kombination von Zersetzung und Reformierung. Hier wurde eine abnehmende katalytische Aktivität in Abhängigkeit des Trägers in folgender Reihenfolge beobachtet:



Auch der Zusatz von Edelmetallen (Pt, Pd, Ru) zu  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  führte zu einer Erhöhung der Stabilität (15). Der Zusatz von Zinn resultierte in der Ausbildung von Nickel-Zinn-Legierungen, wodurch die Kohlenstoffbildung verringert wurde. Wie schon für die

Dampfreformierung diskutiert, werden auch hier die zur Kohlenstoffbildung nötigen Ensembles zerstört. Die für die partielle Oxidation nötigen Adsorptionsgeometrien bleiben dagegen intakt (16). Alkali- und Erdalkalimetalle führten ebenfalls zu einer Erhöhung der Katalysatorstabilität und sind eine kostengünstige Alternative (17). Gute Ergebnisse wurden mit Kalium und Calcium erzielt.

Für die partielle Oxidation werden zwei Mechanismen diskutiert (18, 19). Zum einen wird eine Kombination aus Zersetzung und Reformierung postuliert. Arbeiten von Dissanayake *et al.* haben dies durch den Einsatz unterschiedlicher Katalysatorsysteme validiert (19). Dazu wurde das Katalysatorbett des Reaktors in drei verschiedene Abschnitte unterteilt. Der erste Bereich, in dem Methan und Sauerstoff direkt miteinander reagieren, bestand aus  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . In einer folgenden Zone wurde  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  platziert, was eine hohe Aktivität bezüglich der Zersetzung von Methan aufweist. Der Rest der Katalysatorschüttung bestand aus  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , einem herkömmlichen Reformierungskatalysator. Ein weiterer postulierter Mechanismus geht von der direkten Oxidation des Methan aus (18). Dieser findet bevorzugt an Edelmetallkatalysatoren, wie Pt oder Rh, statt, allerdings nur unter der Voraussetzung adiabatischer Verhältnisse und sehr kurzer Verweilzeiten.

In weiteren Untersuchungen wurde herausgefunden, dass die Aktivierung des Methans durch steigende Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit Sauerstoff, herabgesetzt wird. Dabei findet ein Wechsel des Mechanismus von direkter Oxidation zu Zersetzung und Reformierung statt (13).

#### **1.1.4 Autotherme Reformierung**

Die autotherme Reformierung stellt eine Kombination der beiden zuvor diskutierten Verfahren dar (3). Durch die partielle Oxidation von Methan wird Energie erzeugt, die dann der eigentlichen Dampfreformierungsreaktion zugeführt werden kann. So kann die Energieeffizienz des Prozesses gesteigert werden, da die Energiezufuhr von außen minimiert werden kann. Um eine hohe Wasserstoffausbeute zu erreichen, muss das Verhältnis von Methan zu Sauerstoff bzw. Methan zu Dampf genau eingestellt werden. Momentan wird die autotherme Reformierung hauptsächlich zur Erzeugung von Synthesegas genutzt, da das Produktgasgemisch direkt zur Weiterreaktionen, wie der Fischer-Tropsch-Reaktion, genutzt werden kann. Der größte wirtschaftliche Nachteil der autothermen Reformierung ist die Notwendigkeit von reinem Sauerstoff.

### 1.1.5 Pyrolyse



Bei der Pyrolyse (6) handelt es sich um einen Prozess, bei dem das entstehende Produktgas frei von Kohlenstoffoxiden ist (20). Außerdem werden weder Dampf noch Sauerstoff benötigt. Daraus ergibt sich eine signifikante Reduktion der Schadstoffemission. Neben Methan können auch andere Arten von organischem Material verwendet werden. Da auch für diese Reaktion heterogene Metall/Träger-Katalysatoren verwendet werden, besteht eine Herausforderung darin, das Fowling durch den gebildeten Kohlenstoff zu vermindern. Dieser Kohlenstoff kann beispielsweise durch kontrollierte Vergasung mit Dampf oder durch Oxidation entfernt werden (21).

Für Nickelkatalysatoren wurde nach der Regeneration teilweise eine höhere Aktivität beobachtet. Dies wurde zum einen auf Redispergierung des Nickels zurückgeführt (21). Andererseits kann auch die Bildung von Nickelcarbiden nicht ausgeschlossen werden. Diese besitzen eine höhere katalytische Aktivität bezüglich der Methanspaltung als metallisches Nickel (22).

## 1.2 Nutzung nachwachsender Rohstoffe zur Wasserstoffgewinnung

### 1.2.1 Allgemeine Verfahren

Da die Reichweite der fossilen Energieträger, vor allem des Erdöls, zeitlich begrenzt ist, sind erneuerbare Energiequellen in den letzten Jahren stark in den Mittelpunkt des Forschungsinteresses gerückt (23, 24, 25). Der Vorteil der Nutzung nachwachsender Rohstoffe ist vor allem darin begründet, dass Pflanzen beim Wachstum CO<sub>2</sub> verbrauchen. Damit wird die Nettoemission des schädlichen Treibhausgases CO<sub>2</sub> drastisch reduziert.

Als Ressourcen stehen beispielsweise speziell gezüchtete Energiepflanzen, Rückstände aus der Land- und Forstwirtschaft oder kommunale und industrielle Abfälle zur Verfügung. Die Umsetzung der Biomasse kann entweder thermochemisch oder biologisch erfolgen (23). Allerdings ist die Effizienz der Prozesse momentan noch sehr gering. Wird Biomasse direkt als Brennstoff genutzt, liegt die Effizienz bei 10-30 %.

Die thermochemischen Verfahren sind analog denen der Umsetzung für konventionelle Energieträger. Allerdings müssen die Katalysatoren anderen Anforderungen gerecht werden. Dabei spielen besonders der hohe Sauerstoffgehalt der organischen Rohstoffe und die Feuchtigkeit des Materials eine wichtige Rolle.

Bisher wird Biomasse hauptsächlich mittels *Pyrolyse* bei Temperaturen von 650-800 K und Drücken zwischen 1 und 5 bar umgesetzt (23). Dabei entstehen neben den gasförmigen Produkten Wasserstoff, CO und CO<sub>2</sub> hauptsächlich Bioöle. Diese Bioöle besitzen eine höhere Energiedichte als die zugrunde liegenden Rohstoffe und sind zudem leichter zu transportieren. Sie können als Ausgangsprodukte für weitere Reformierungsprozesse dienen (26). Durch die geeignete Optimierung der Reaktionsbedingungen kann die Selektivität zu Wasserstoff erhöht werden.

Als Katalysatoren für Pyrolysereaktionen dienen hauptsächlich Nickel, geträgert auf Zeolithen oder Metalloxiden, wie Aluminiumoxid oder Chromoxid (27). Ein promotierender Effekt wurde für Chloride, Carbonate und Chromate identifiziert. Die Grundlage für eine hohe Wasserstoffausbeuten bilden hohe Temperaturen, eine schnelle Heizrate und eine lange Verweilzeit. Als Reaktoren werden dabei Fluidized-Bed-Reaktoren bevorzugt (28).

Die *Vergasung von Biomasse* erfolgt bei Temperaturen über 1000 K in Anwesenheit von Wasser und/oder Sauerstoff (23). Dabei finden parallel partielle Oxidation und Dampfreformierungsprozesse statt. Als Hauptprodukte entstehen Gase und Koks, welcher durch Folgereaktionen in gasförmige Produkte umgewandelt werden kann. Der Prozess wird durch den Wassergehalt der Rohstoffe limitiert, so können nur Eduktströme mit einem Feuchtigkeitsgehalt von bis zu 35 % verwendet werden (29). Als Reaktor kommt in den meisten Fällen ein Fluidized-Bed-Reaktor zum Einsatz. Damit können Ströme mit einem Volumenanteil an Wasserstoff von bis zu 60 % erreicht werden (23). Ein großes Problem, welches die Wasserstoffausbeute verringert, stellt die Teerbildung dar. Diese kann durch die Wahl eines geeigneten Reaktors und die Optimierung der Reaktionsbedingungen vermindert werden. Auch der Einsatz von Katalysatoren oder Additiven kann Abhilfe schaffen. So kann durch den Zusatz von Dolomit die Teerbildung völlig unterbunden werden (30). Dolomit geträgerte Nickelkatalysatoren verbessern zudem den Umsatz an Biomasse.

Für Biomasse mit einem Feuchtigkeitsanteil von mehr als 35 % wurde die Vergasung in überkritischem Wasser untersucht (31). Die Reaktion findet bei einem Druck von 221 bar und Temperaturen zwischen 623-873 K statt. Ein großer Vorteil dieses Prozesses liegt im hohen Umsatz und der einfachen Abtrennung der Reaktionsprodukte vom Lösemittel durch Kühlen und Entspannen. Bei niedrigen Temperaturen (bis 873 K) finden allerdings in verstärktem Maße Nebenreaktionen, wie Kohle- und Teerbildung statt. Daher werden für diesen Prozess Temperaturen über 873 K bevorzugt. Dabei wird zum einen die Vergasungsrate erhöht, zum anderen entstehen hauptsächlich H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO und Methan (32). Auch der Einsatz heterogener Katalysatoren kann zu einer Erhöhung der Vergasungsrate führen. Allerdings werden viele Metalle durch die kritischen



Bedingungen oxidiert (33). Auch die Trägermaterialien Siliziumoxid oder Aluminiumoxid sind für diesen Prozess ungeeignet, da sich diese unter den Reaktionsbedingungen teilweise zersetzen (34). Als sehr leistungsfähige Katalysatoren erweisen sich daher Ruthenium- und Nickelkatalysatoren mit Trägermaterialien wie Zirkoniumoxid, Titandioxid oder Kohlenstoff.

Mechanistische Untersuchungen zeigen, dass je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Schritte für die Bildung von Wasserstoff verantwortlich sind (35). In unkatalysierten Reaktionen bei Temperaturen bis 473 K zersetzt sich die Biomasse durch Hydrolyse zunächst in kleinere Moleküleinheiten, wie beispielsweise Glukose. Bei höheren Temperaturen entstehen auch gasförmige Produkte.

Die Anwendung von Temperaturen im Bereich zwischen 773 und 1073 K zeigt ebenfalls hohe Vergasungsraten (3). Hier ist jedoch die Eduktkonzentration der limitierende Faktor. So wird die vollständige Vergasung, beispielsweise von Glycerol, bei 973 K nur bei einer Konzentration von bis zu 3 Ma.% erreicht. Als Hauptprodukte wurden  $H_2$  und  $CO_2$  gefunden. Da die CO-Bildung deutlich vermindert wird, kann gefolgert werden, dass unter den gegebenen Bedingungen eine höhere Wasser-Gas-Shift-Aktivität verzeichnet wird. Der CO-Gehalt im Produktgas kann weiterhin durch den Zusatz von Alkalimetallen in Form von Hydroxiden oder Carbonaten vermindert werden. Problematisch ist hier jedoch die Abtrennung der Zusätze aus der Reaktionsmischung.

Eine weitere Möglichkeit, Wasserstoff zu erzeugen, bietet die *Reformierung von Biomasse oder Alkoholen*. Hier spielen besonders Rohstoffe, die leicht aus Biomasse gewonnen werden können, eine wichtige Rolle. Während für Pyrolyse oder Vergasung komplexe Edukte wie Cellulose, Lignin oder sogar Bioabfälle verwendet werden können, müssen für die Reformierung einfachere Edukte erzeugt werden. So kann beispielsweise Ethanol, welches durch Fermentation aus Biomasse gewonnen wird, in Anwesenheit von Sauerstoff reformiert werden (3). Die dazu notwendige Energie wird direkt durch Verbrennung eines geringen Teils des produzierten Wasserstoffs erzeugt. Dieser Vorgang wird auch als autothermes Reformieren bezeichnet.

Geeignete Katalysatoren für die Dampfreformierung von Ethanol sollten dabei folgende Anforderungen erfüllen (36):

- i) Dehydrierung von Ethanol zur Erzeugung leicht reformierbarer Zwischenprodukte (Ethylen, Acetaldehyd)
- ii) Förderung der C-C-Bindungsspaltung zu Erzeugung von CO und Methan
- iii) Reformierung der C1-Produkte

In der Literatur werden eine Reihe von verschiedenen Katalysatoren beschrieben. So finden neben reinen Metalloxiden auch geträgerte Metall- und Edelmetallkatalysatoren Anwendung (37, 38, 39).

Ein Beispiel dafür ist Cu/Ni/K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dieser Katalysator zeigt neben hoher Aktivität und Selektivität zu Wasserstoff auch eine hohe Stabilität (38). Dabei wird Kupfer die Rolle des Aktivmetalls zugeordnet. Nickel fördert die Spaltung von C-C-Bindungen, was zur Erhöhung der Wasserstoffselektivität führt. Kalium oder auch andere Alkalimetalle werden zugesetzt, um die Acidität des Trägers herabzusetzen. Sie unterstützen die Wasseradsorption und erhöhen die Mobilität der Oberflächen-OH-Gruppen des Trägers. Dadurch wird die Koksablagerung am Katalysator unterbunden (40). Um die Stabilität der Katalysatoren auch in höheren Temperaturbereichen zu erhöhen, kann Lanthanoxid zugesetzt werden (38). Neben Nickel wurde auch Kobalt als Aktivmetall eingesetzt (41). Dabei zeigten Co/ZnO-Katalysatoren die höchsten katalytischen Aktivitäten mit nahezu vollständigem Umsatz an Ethanol. Auch Zinkoxid allein zeigt einen nennenswerten Umsatz an Ethanol, jedoch blieb die Wasserstoffselektivität weit unter der für den metallischen Katalysator beobachteten Selektivität von 73,8 %. Das Problem bei der Anwendung dieser Katalysatoren liegt in der starken Deaktivierung aufgrund von Kohlenstoffablagerungen (41). Diese wird auf Nebenreaktionen wie Dehydrierung und nachfolgende Aldolkondensation zurückgeführt.

Unter den Edelmetallkatalysatoren erwies sich Rhodium, geträgert auf Aluminiumoxid, als sehr effizient für die Dampfreformierung von Ethanol (41). So wurde eine hohe Langzeitstabilität bei nur geringem Aktivitätsverlust beobachtet. Die Selektivität zu Wasserstoff betrug bis zu 95 % über den gesamten Reaktionszeitraum (42). Mechanistische Untersuchungen ergaben, dass Ethanol zunächst eine Dehydrierung durchläuft (43). Findet diese an der Trägeroberfläche statt, wird Ethylen gebildet, am Metallzentrum entsteht Acetaldehyd, welches weiter zu CO und Methan zersetzt wird. Sowohl Ethylen als auch Methan können dann als Edukt für die Dampfreformierung dienen.

### ***1.3 Aqueous-Phase-Reforming***

Die Reformierung von Biomasse kann auch in der Flüssigphase unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von der Gruppe um Dumesic publiziert (44). Ziel dieser Arbeiten war es, neue Möglichkeiten für die Synthese von Wasserstoff aus nachwachsenden Rohstoffen bzw. deren Derivaten zu entwickeln. Bisherige Verfahren, wie Dampfreformierung oder Pyrolyse, benötigen hohe Energiemengen, Aqueous-Phase-Reforming arbeitet dagegen bei moderaten Temperaturen (200–250°C) und Drücken (ca. 20-25 bar). Dabei werden

organische Ausgangsmaterialien verwendet, bei denen das Verhältnis von Kohlenstoff- zu Sauerstoffatomen 1 beträgt, z. B. Glukose, Sorbit, Glycerol oder Ethylenglykol.

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass weniger Energie zugeführt werden muss, da weder das Edukt, welches in der Regel einen hohen Siedepunkt und einen geringen Dampfdruck besitzt, noch große Wassermengen verdampft werden müssen.

Grundlegende Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus und der Kinetik der Reaktion wurden mit dem einfachsten Edukt, Ethylenglykol, welches die nötigen Voraussetzungen erfüllt und zudem die Möglichkeiten bietet, die Selektivitäten bezüglich der C-C- oder C-O-Bindungsspaltung zu studieren, durchgeführt.

### 1.3.1 Mechanismus und Kinetik

#### 1.3.1.1 Mechanismus

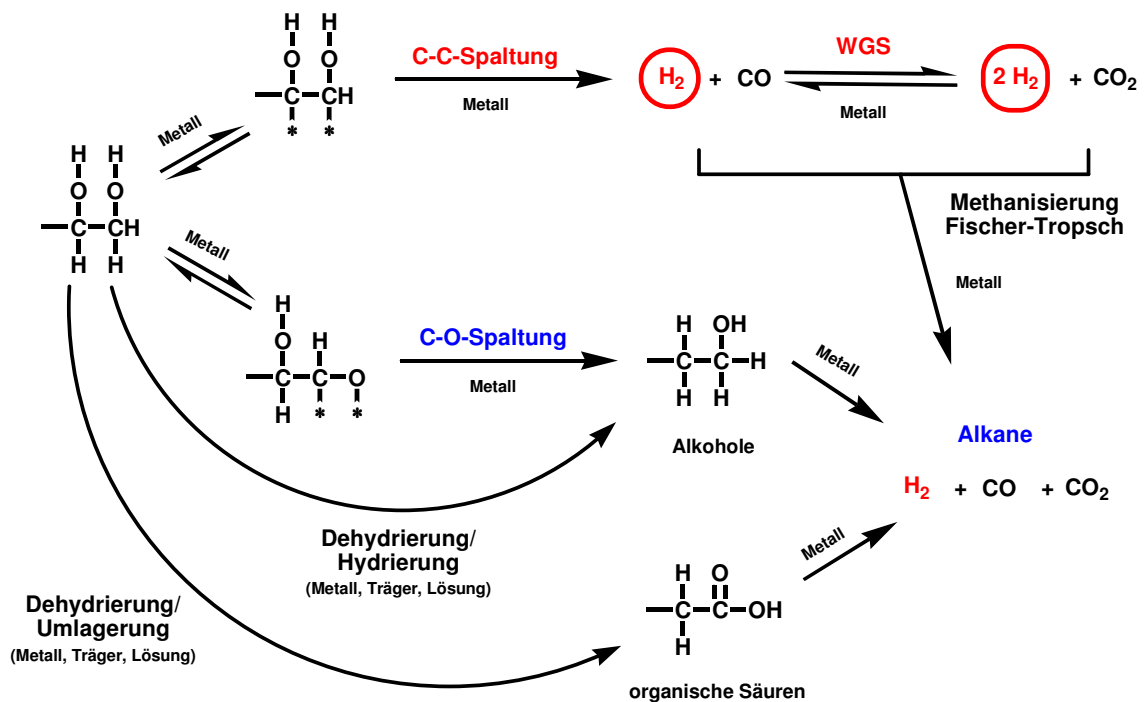
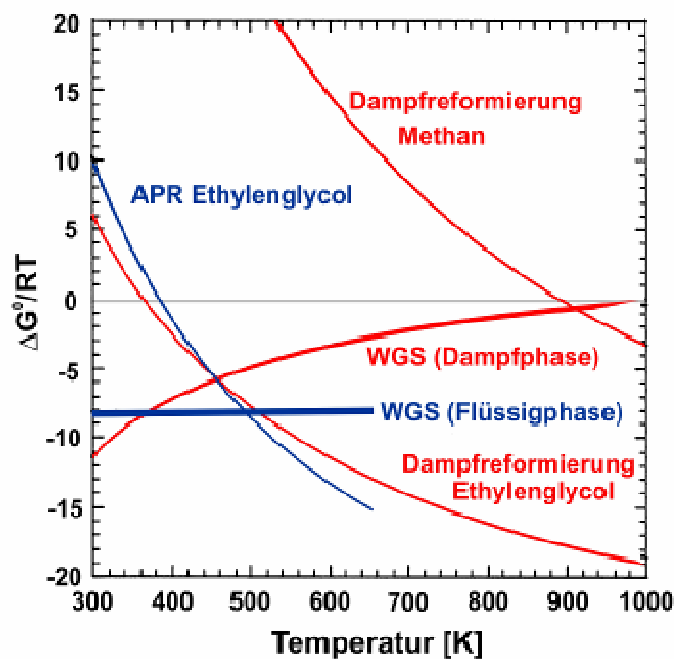


Abbildung 1-2 Reaktionsmechanismus der APR-Reaktion nach (44).

Der postulierte Mechanismus für die APR-Reaktion mit Ethylenglykol beinhaltet zwei Reaktionswege (44). Das Substrat kann entweder nur über Kohlenstoffatome oder aber über Kohlenstoff und Sauerstoff an die Metalloberfläche gebunden werden. Durch die Untersuchungen der Adsorption von Ethylenglykol an  $\text{Pt}(111)$ -Oberflächen mittels *High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy* (HREELS) konnte nachgewiesen werden, dass Ethylenglykol hauptsächlich über die Sauerstoffatome an der Platinoberfläche gebunden wird (45).

Abhängig von der Adsorptionsgeometrie wird die C-C-Bindung unter Bildung von CO und H<sub>2</sub> oder die C-O-Bindung gebrochen, wobei hauptsächlich Alkohole entstehen. Das entstandene CO wird anschließend über die Wasser-Gas-Shift-Reaktion zu CO<sub>2</sub> umgesetzt.

Betrachtet man die Thermodynamik der verschiedenen Reaktionen (Abbildung 1-3), zeigt sich, dass sowohl die Flüssigphasenreformierung als auch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion unter den gleichen Reaktionsbedingungen thermodynamisch begünstigt sind (46).



**Abbildung 1-3 Vergleich der Freien Energien für Dampf- und Flüssigphasenreformierung verschiedener Substrate (46).**

Weiterhin können Zwischenprodukte wie Alkohole oder organische Säuren durch Dehydrierungs-/Hydrierungsreaktionen oder über Dehydrierung und anschließende Umlagerungsreaktionen entstehen. Durch die gezielte Steuerung von Katalysatorzusammensetzung und Reaktionsbedingungen, beispielsweise des pH-Wertes, kann die Selektivität der APR-Reaktion in die erwünschte Richtung gelenkt werden (47).

### 1.3.1.2 Kinetik

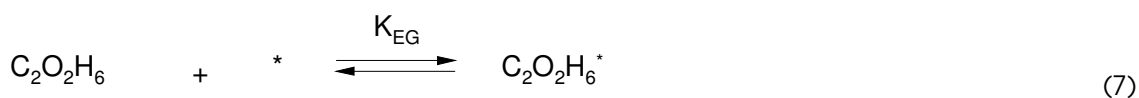
Kinetische Untersuchungen zur APR-Reaktion von Methanol und Ethylenglykol wurde an Platin/Aluminiumoxid-Katalysatoren mit einem Platingehalt von 0,59 Ma.% durchgeführt (48).

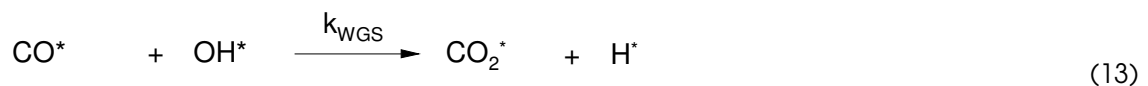
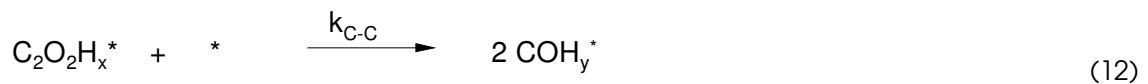
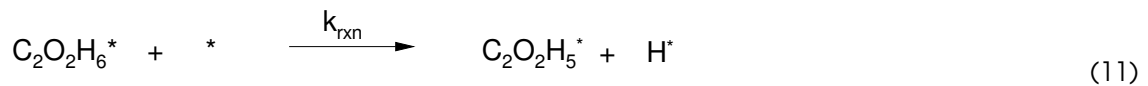
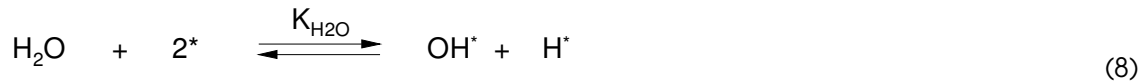
Die Einflüsse von Stofftransportprozessen wurden zunächst durch einen Madon-Boudart-Test ausgeschlossen. Außerdem wurden theoretische Berechnungen zur Untermauerung der experimentell gefundenen Resultate durchgeführt (49).

Die Reaktion wurde dann bei Temperaturen von 483 und 498 K und Drücken im Bereich zwischen 22,4 und 36,2 bar durchgeführt. Im Ergebnis wurde gezeigt, dass die Geschwindigkeit zur Bildung von Wasserstoff für beide Edukte Methanol und Ethylenglykol ähnlich ist. Dieser Befund bestätigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Reformierung von Ethylenglykol nicht die Spaltung der C-C-Bindung sein kann. Daher wurde die Auftaktreaktion, nämlich die Adsorption der oxygenierten Kohlenwasserstoffe an das Metall, als geschwindigkeitsbestimmender Schritt interpretiert (49). Zur Erklärung wurden theoretische Berechnungen von Alcalá *et al.* zur Spaltung von C-H- und O-H-Bindungen für Ethanol an Pt(111)-Oberflächen herangezogen. Hier wurde gezeigt, dass die Energie der resultierenden Übergangszustände,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$  und  $\text{CH}_3\text{C}^*\text{HOH}$ , ähnlich sind (51 bzw. 44 kJ/mol) (50). Allerdings ist die Stabilität der Pt-C-Bindung höher, was zu stärker am Metall adsorbierten Intermediaten führt (51).

Die Aktivierungsenergie für die APR-Reaktion ist unter den gewählten Bedingungen allerdings für Methanol (140 kJ/mol) höher als für Ethylenglykol (100 kJ/mol), was auf eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Reformierung von Methanol hinweist. Die Selektivität zu Wasserstoff betrug in beiden Fällen annähernd 100 %, was darauf hindeutet, dass der Platin-Katalysator unter den gewählten Bedingungen weder Methanisierungs- noch Fischer-Tropsch-Reaktionen begünstigt. Die Reaktionsordnungen im Bezug auf die Konzentration des eingesetzten Edukts im Bereich zwischen 1 und 10 % wurden zu 0,8 für Methanol und 0,4 für Ethylenglykol bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden für Ethylenglykol anhand des Reaktionsmechanismus (44, 49) erklärt. Hierbei wird angenommen, dass sich für die Adsorption der Edukte Ethylenglykol und Wasser, sowie der Produkte Wasserstoff und  $\text{CO}_2$  ein Gleichgewicht einstellt. Andererseits treten irreversible Reaktionen wie die Spaltung von C-H und C-C-Bindungen auf, die zur Bildung von Intermediaten der Art  $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_x^*$  oder  $\text{COH}_y^*$  führen. Durch weitere Dehydrierung entsteht adsorbiertes  $\text{CO}^*$ , welches durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion in  $\text{CO}_2$  umgewandelt wird. Daraus ergeben sich folgende Reaktionsschritte (7 - 13), die für die Formulierung eines Geschwindigkeitsgesetzes zur Bildung von Wasserstoff berücksichtigt werden müssen:





Insgesamt konnte daraus ein Geschwindigkeitsgesetz für die APR-Reaktion von Ethylenglykol formuliert werden (Gleichung 1-1).

$$r = \frac{k_{\text{rxn}} K_{\text{EG}} P_{\text{EG}}}{\left[ 1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \left( 1 + \frac{k_{\text{rxn}} K_{\text{EG}} P_{\text{EG}}}{k_{\text{WGS}} K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + K_{\text{EG}} P_{\text{EG}} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}} \right]^2} \quad \text{Gleichung 1-1}$$

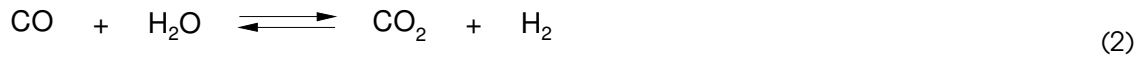
Auch der Einfluss der Produkte wurde untersucht (49). So wurde bei konstantem Gesamtdruck der Wasserstoffpartialdruck durch die Zugabe von Wasserstoff erhöht. Dabei wurde festgestellt, dass die Reaktion mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck, also durch die erhöhte Wasserstoffkonzentration, inhibiert wird. Die Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff betrug -0,5. Dies wurde zum einen auf die Blockierung von Aktivzentren des Katalysator zurückgeführt, andererseits wurde durch die Adsorption des Wasserstoffs auch die Oberflächenkonzentration der reaktiven Intermediate herabgesetzt.

Für Methanol wurde ein analoger Mechanismus zugrunde gelegt, allerdings entfällt hier die Spaltung der C-C-Bindung (49). Dass die Reaktionsordnung annähernd Eins betrug, wurde auf eine schwächere Adsorption von Methanol am Katalysator im Vergleich zu Ethylenglykol zurückgeführt. Weiterhin wurde die höhere Flüchtigkeit von Methanol vernachlässigt, welche zu einem erhöhten Auftreten von Gasphasen-Reaktionen führen kann.

### 1.3.1.3 Die Wasser-Gas-Shift-Reaktion

Wie bereits gezeigt, entstehen im APR-Prozess bedingt durch die thermodynamischen Gegebenheiten nur geringe Mengen an CO (<1000 ppm). Allerdings ist diese

Konzentration für verschiedene Anwendungen der entstehenden Gasmischung, beispielsweise in Brennstoffzellen, zu hoch. Hier sollte die CO-Konzentration deutlich unter 300 ppm liegen um eine Vergiftung des Katalysators zu vermeiden (52). Betrachtet man das Gleichgewicht der Wasser-Gas-Shift-Reaktion



ergibt sich daraus folgende Formulierung für die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{WGS}}$  (Gleichung 1-2).

$$K_{\text{WGS}} = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Gleichung 1-2}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{K_{\text{WGS}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Gleichung 1-3}$$

Um den Partialdruck von CO bei konstanter Temperatur und konstantem Druck zu verringern muss der Partialdruck des Wassers  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  erhöht bzw. der Wasserstoffpartialdruck  $P_{\text{H}_2}$  herabgesetzt werden (Gleichung 1-3) (53).

Um dies zu ermöglichen wurde von Davda und Dumesic der Prozess des so genannten Ultra-Shift entwickelt (53). Dazu wurde der Reaktor in zwei unterschiedlich beheizte Zonen unterteilt. Die untere Zone wurde bei einer Temperatur von 498 K betrieben. Unter diesen Bedingungen fand bevorzugt die Reformierungsreaktion statt. In einer zweiten Zone wurde die Temperatur auf 508 bzw. 515 K erhöht. Dadurch wurden größere Mengen an Wasser verdampft. Bei gleichem Gesamtdruck führt das zu einer Erhöhung des Wasserpartialdruckes  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Da gilt

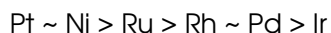
$$P_{\text{bubble}} \approx P_{\text{gesamt}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + \sum P_j \quad \text{Gleichung 1-4}$$

wird damit gleichzeitig der Wasserstoffpartialdruck  $P_{\text{H}_2}$  gesenkt. Wurde der Gesamtdruck bei gleich bleibender Temperatur erhöht, wurde bei 498 K ein deutlicher Anstieg der CO-Konzentration von 118 ppm bei 25,8 bar auf 558 ppm bei 36,5 bar beobachtet, da immer weniger Wasser in gasförmigem Zustand vorlag. Diese Werte näherten sich dabei immer stärker an die Gleichgewichtskonzentration an. Bei höheren Temperaturen war diese Druckabhängigkeit weniger stark ausgeprägt. Der Grund hierfür ist in der gleich bleibenden Verdampfungsrate des Wassers zu finden.

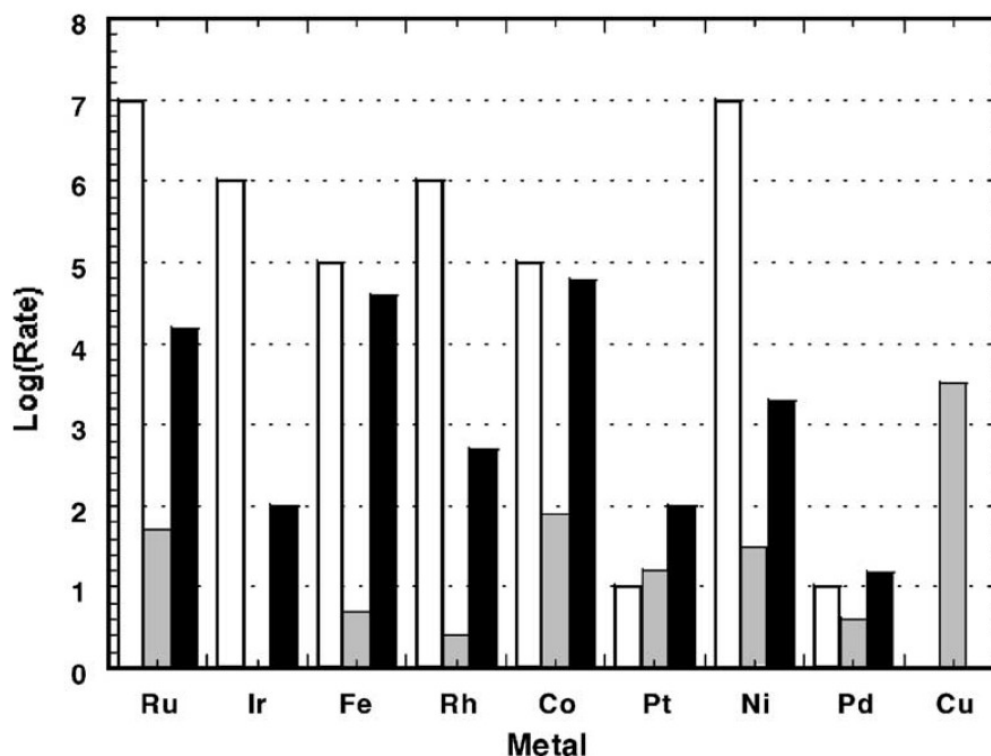
### 1.3.2 Monometallische Katalysatoren

Für die Flüssigphasen-Reformierung von Ethylenglykol wurden verschiedene Metalle hinsichtlich ihrer Aktivität getestet. Als Trägermaterial wurde zunächst Siliziumoxid

verwendet (46,47). Die Reaktion erfolgte dabei bei einem Druck von 22 bar und Temperaturen von 483 und 498 K. Folgende Aktivitätsreihenfolge wurde beobachtet:



Dabei zeigten Rh, Ru und Ni die geringsten Selektivitäten zu Wasserstoff, allerdings wurde eine deutlich höhere Selektivität zu Alkanen beobachtet. Zudem zeigte der Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysator deutliche Deaktivierung bei höheren Temperaturen.



**Abbildung 1-4 Relative Geschwindigkeit für: C-C-Bindungsspaltung (weiß) nach Sinfelt (56), Wasser-Gas-Shift-Reaktion (grau) nach Grenoble et al. (54) und Methanisierungsreaktion (schwarz) nach Vannice (55).**

Kupferkatalysatoren, die sehr effektiv für Dampfreformierungsprozesse eingesetzt werden konnten, zeigten in der APR-Reaktion von Ethylenglykol keine Aktivität (46). Dies wurde auf die geringe Fähigkeit des Kupfers zur Spaltung von C-C-Bindungen zurückgeführt (56). Von Sinfelt wurde auch die Aktivität weiterer Metalle bezüglich der C-C-Bindungsspaltung anhand der Hydrogenolyse von Ethan untersucht (56). Besonders hohe Aktivitäten zeigten dabei Ru und Nickel sowie Ir und Rh. Dass Ir und Rh nur geringe Aktivität für die APR-Reaktion von Ethylenglykol zeigten, ließ sich auf die geringe Wasser-Gas-Shift-Aktivität zurückführen (54). Daraus wird deutlich, dass der optimale Katalysator zur Produktion von Wasserstoff aus Ethylenglykol durch Aqueous-Phase-Reforming neben der Fähigkeit zur Spaltung von C-C-Bindungen auch über eine hohe Wasser-Gas-Shift-Aktivität verfügen sollte. Außerdem sollte die Methanisierungsreaktion, in der



Wasserstoff durch die Bildung von Methan aus CO oder CO<sub>2</sub> verbraucht wird, unterdrückt werden. Einen Überblick der Aktivitäten der verschiedenen Metalle hinsichtlich C-C-Bindungsspaltung, Wasser-Gas-Shift-Reaktion (54) und Methanisierung (55) zeigt Abbildung 1-4.

Betrachtet man alle Eigenschaften, so sollten mit Pt und Pd die besten Ergebnisse im Hinblick auf die Aktivität und Selektivität für die APR-Reaktion von Ethylenglykol erzielt werden, da diese Metalle außerdem nur geringe Neigung für die Spaltung von C-O-Bindungen aufweisen. Andererseits sollte auch Ir, welches eine hohe Affinität für C-C-Bindungsspaltung zeigt, ein geeignetes Metall für die APR-Reaktion darstellen. Jedoch wird durch Ir die WGS-Reaktion nicht katalysiert, was zu einer Vergiftung des Katalysators durch CO führen kann (46).

### 1.3.3 Bimetallische Katalysatoren

Auch der Einsatz von bimetallic Katalysatoren wurde von Dumesic *et al.* untersucht (57, 58). Hier wurden mittels High-Troughput-Methoden, ausgehend von Platin- und Palladium-Katalysatoren, verschiedene Zweitmetalle durch Incipient Wetness Imprägnierung zugefügt. Die nachfolgende Testung ergab, dass die Ausbeute an Wasserstoff durch Zufügen eines Zweitmetalls, wie Nickel, Kobalt oder Eisen, welches die Adsorption von CO und H<sub>2</sub> hemmt, gesteigert werden kann (58). Außerdem wird der Anteil der Aktivzentren erhöht, die für die Reaktion mit Ethylenglykol zur Verfügung stehen.

Für PtNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PtCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Verhältnis von Pt zu Ni oder Co im Bereich zwischen 1:1 und 1:9 wurden etwa doppelt so hohe Turnover Frequencies (TOF, 2,8-5,2 min<sup>-1</sup>) erzielt wie für den reinen Platinkatalysator (1,9 min<sup>-1</sup>). Arbeiten von Skoplyak *et al.* mit Nickel als Zweitmetall belegten durch umfangreiche Oberflächenuntersuchungen, dass Nickel als Monolage auf einer Pt(111)-Oberfläche das d-Band-Zentrum näher zum Fermi-Level hin verschiebt (59). Dies führt zu einer erhöhten Wechselwirkung mit den Reaktanden und Intermediaten. Im Gegensatz dazu zeigten Katalysatoren mit einer Subsurface-Lage Nickel eine Absenkung des d-Band-Zentrums.

Eine viel signifikantere Aktivitätsverbesserung, nämlich um Faktor 3, im Vergleich zum reinen Pt-Katalysator und sogar um Faktor 40 gegenüber dem Pd-Katalysator, konnte mit Pd<sub>1</sub>Fe<sub>9</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erzielt werden (TOF 4,3 min<sup>-1</sup>) (58).

Die höchsten Aktivitäten unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (483 K) wurden mit Palladium auf Eisenoxid mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche erreicht (TOF 39 min<sup>-1</sup>). Hierfür ist maßgeblich die Fähigkeit des Eisenoxids zur Katalyse der Wasser-Gas-Shift-Reaktion verantwortlich.

Weiterhin wurden Raney-Nickel-Zinn-Katalysatoren für die APR-Reaktion von Ethylenglykol eingesetzt (60, 61). Diese wiesen ebenfalls hohe Aktivitäten und Selektivitäten zu Wasserstoff auf. Durch umfassende Charakterisierungsmethoden, unter anderem XPS und Kalorimetrie, konnte die Struktur der des Katalysators identifiziert werden. Es wurde festgestellt, dass sich Zinn bevorzugt in einer Legierung der Form  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  um einen Nickel-Kern anlagert. Außerdem wurden  $\text{Sn}^{2+}$ - und  $\text{Sn}^{4+}$ -Spezies, möglicherweise in Form von Sn-Al-Oxiden, identifiziert. Nach der Reaktion wurde eine Anreicherung des Zinns an der Oberfläche festgestellt. Der promotierende Effekt von Zinn auf Raney-Nickel-Katalysatoren ist ebenfalls auf die Verminderung der Adsorptionsfähigkeit des Katalysators für CO und Wasserstoff zurückzuführen. Diese Hemmung wird einerseits durch die Bildung von Legierungen verursacht, andererseits können die Zweitmetalle selektiv Defektstellen oder Kantenplätze der Nickel-Partikel besetzen, sodass die für die Adsorption, beispielsweise von CO, nötigen Ensemble nicht mehr zur Verfügung stehen (62, 63). Durch die Nachbarschaft von Ni und Sn kann außerdem die Wasser-Gas-Shift-Reaktion unterstützt werden, indem das an Ni adsorbierte CO durch an Sn dissoziiertes Wasser in  $\text{CO}_2$  umgewandelt wird. Außerdem wird durch das Zinn die Fähigkeit des Nickels zur Katalyse der Methanisierungsreaktion herabgesetzt, was die hohen Wasserstoffselektivitäten erklärt.

Weitere mechanistische Untersuchungen von Shabaker und Dumesic zeigten, dass, anders als an Platinkatalysatoren, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der APR-Reaktion für Ethylenglykol an NiSn-Katalysatoren die Spaltung der C-C-Bindung ist (49).

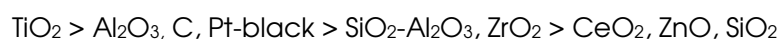
Der größte Vorteil dieser neuen Katalysatorspezies besteht darin, dass kein Edelmetall nötig ist und daher die Kosten gesenkt werden können. Ein Problem stellte allerdings noch die vergleichsweise starke Deaktivierung des Katalysators dar. Zwar konnte durch den Zusatz von Zinn zu Raney-Nickel-Katalysatoren die Stabilität im Vergleich zum Zinn-freien Katalysator erhöht werden (61, 64), jedoch wurde sowohl Nickel- als auch Zinn-Leaching beobachtet. Je nach Reaktionsbedingungen wurden dafür unterschiedliche Gründe postuliert. Beim Einsatz verdünnter Edukt-Lösungen wurde bevorzugt Nickel durch die Bildung von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ausgetragen. Höhere Konzentrationen führten zu vermehrtem Zinn-Leaching durch Bildung metallorganischer Zinn-Verbindungen. Weiterhin wurde ein Partikelwachstum durch Sintern beobachtet, was mit einer Verminderung der BET-Oberfläche des Katalysators einherging. Dieser Prozess wurde hauptsächlich durch die Interaktion des Katalysators mit Wasser verursacht.

Durch die Optimierung der Vorbehandlung des Katalysators konnten diese Probleme verringert werden. Mit Raney-Nickel-Zinn-Katalysatoren, die zuvor bei 623 K im

Wasserstoffstrom reduziert wurden, konnte die Deaktivierungsrate bei einer Standzeit von bis zu 240 h um den Faktor 20 verringert werden.

### 1.3.4 Trägermaterial

Nachdem Platin als Metall der Wahl für den Einsatz in der APR-Reaktion identifiziert wurde, sollte auch der Einfluss des Trägermaterials analysiert werden (65). Einen Überblick über die untersuchten Systeme gibt Tabelle 1-2. Werden Aktivität (hier repräsentiert durch den Umsatz in die Gasphase) **und** Selektivität zu Wasserstoff (in Form der TOF(H<sub>2</sub>)) zusammen betrachtet, ergibt sich folgende Reihenfolge bezüglich der Wasserstoffausbeute:



Allerdings wurden für TiO<sub>2</sub> und Kohlenstoff auch die Bildung größere Alkanmengen beobachtet. Daher wurde für weitere Untersuchungen Aluminiumoxid als Trägermaterial bevorzugt.

**Tabelle 1-2 Ergebnisse der Testung verschiedener Pt/Träger-Katalysatoren. (Reaktionsbedingungen: 498 K, 29,4 bar, 0,1 ml/min 10 Ma.% wässrige Ethylenglykollösung (65).**

Katalysator	TOF (H <sub>2</sub> ) (min <sup>-1</sup> )	Umsatz in die Gasphase (%)
Pt/SiO <sub>2</sub>	0,70	1,29
Pt-black	8,54	8,34
Pt/ZrO <sub>2</sub>	4,87	9,34
Pt/C	7,52	16,90
Pt/TiO <sub>2</sub>	11,10	16,30
Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,60	9,63
Pt/CeO <sub>2</sub>	1,20	1,88
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -sintered	3,90	7,81
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,04	12,40
Pt/ZnO	1,55	0,55

Das Trägermaterial kann auch selbst als Katalysator wirken. So werden durch saure Zentren bevorzugt unerwünschte Nebenreaktionen, wie Dehydrierung oder Dehydratisierung, katalysiert (65).

Eine Testreihe mit weiteren oxidischen Trägermaterialien wurden von Wen et al. veröffentlicht (66). Mit dem basischen Träger MgO wurden zwar hohe Wasserstoffkonzentrationen erzielt, allerdings zeigte der Katalysator eine rasche Deaktivierung. Es wurde postuliert, dass MgO das während der Reaktion entstehende CO<sub>2</sub> unter Bildung von MgCO<sub>3</sub> bindet. Das erklärt auch die geringere Selektivität zu Alkanen, da dadurch auch die Folgereaktionen von CO<sub>2</sub> unterbunden werden.

Um mögliche Deaktivierungsprozesse zu verstehen, wurden ausgewählte Katalysatoren nach dem Einsatz in der APR-Reaktion charakterisiert. Für alle Träger, mit Ausnahme von Kohlenstoff, wurde eine Verringerung der BET-Oberfläche nach der Reaktion beobachtet. Für Aluminiumoxide und Zeolithe wurde außerdem die Zerstörung der Porenstruktur festgestellt. Dadurch wurde die Zugänglichkeit der Platinzentren verbessert, was sich in einer Erhöhung der Wasserstoffchemisorption widerspiegelte. Aluminiumoxid, eingesetzt in Form von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , durchlief während der Reaktion eine Umwandlung in Boehmit (67).

Weiterhin wurde durch Chemisorptions- und XRD-Untersuchungen am gebrauchten Katalysator das Sintern der Platinpartikel während der Reaktion belegt. Nach der Reaktion wurden im XRD-Spektrum schärfere Peaks beobachtet. Allerdings wurde dadurch, speziell für die Aluminiumoxid-Modifikationen, keine Deaktivierung des Katalysators verursacht.

### 1.3.5 Einfluss der Edukte

Das einfachste Edukt, welches die von Dumesic *et al.* vorausgesetzten Eigenschaften besitzt, ist Methanol. In einer Versuchsreihe wurden Methanol sowie die höheren Homologen Ethylenglykol, Glycerol, Sorbitol und Glukose als Edukte für die APR-Reaktion eingesetzt (44).

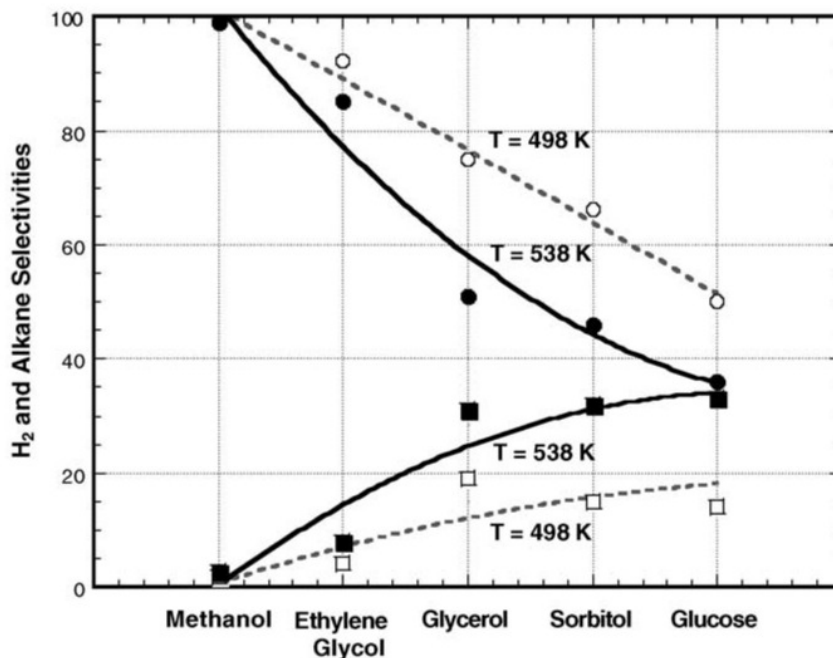


Abbildung 1-5 Selektivität zu H<sub>2</sub> (Kreise) bzw. Alkanen (Vierecke) für die APR-Reaktion verschiedener Edukte (Konzentration 1 Ma.%) bei 498 und 538 K (offene bzw. ausgefüllte Symbole) an Pt<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (47).

Die Reaktion wurde bei 498 und 538 K mit Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator durchgeführt. Einen Überblick über die Ergebnisse dieser Studie gibt Abbildung 1-5. Die Selektivität zu Wasserstoff sank mit zunehmender Kohlenstoffzahl von nahezu 100 % für Methanol auf etwa 50 % für Glukose. Für die Selektivität zu Alkanen wurde ein genau entgegengesetzter Trend beobachtet. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde die Selektivität zu Wasserstoff für alle Edukte gesenkt.

Die Konzentration der Eduktlösung für die Polyole übte keinen Einfluss auf die Wasserstoffausbeute aus. Anders dagegen bei Glukose, hier wurden verstärkt Nebenreaktionen in der Flüssigphase beobachtet, besonders bei Erhöhung der Konzentration (68). Daher wurde es als vorteilhaft beschrieben, durch Zugabe von Wasserstoff *in situ* eine Reduktion zu Sorbit durchzuführen.

Weitere Untersuchungen zur Reformierung von Zuckern wurden von Tanksale *et al.* publiziert. Dabei lag das besondere Augenmerk auf der Aufklärung des Mechanismus der APR-Reaktion für Einfachzucker wie Glukose oder Fruktose (69). Weiterhin wurde der Einfluss des Trägermaterials sowie der Zusatz von Promotoren in Form von Zweitmetallen untersucht (70, 71, 72, 73). Dabei konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von Trägermaterialien mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche die Dispersität des Metalls und damit die Wasserstoffselektivität erhöht werden kann.

Die bisher betrachteten Ausgangsstoffe stellen eher Modellsubstanzen dar und müssen durch mehrstufige Reaktions- und Reinigungsprozesse aus Pflanzen oder anderen Quellen gewonnen werden. Reale Rohstoffe, beispielsweise Holz, bestehen zu einem Großteil aus Polymeren (u. a. Cellulose). Diese müssen vor der eigentlichen Reformierungsreaktion in die Monomere zerlegt werden. In Arbeiten von Valenzuela *et al.* wurde der Einsatz solcher komplexen Edukte untersucht (74). Dabei wurde die Hydrolyse der Cellulose *in situ* durch den Zusatz einer Mineralsäure gewährleistet. Die Reformierung wurde an Platin/Aluminiumoxid-Katalysatoren durchgeführt. Dabei konnte bei einer erhöhten Säurekonzentration die Ausbeute an Wasserstoff um den Faktor 12 gesteigert werden. Im Vergleich zu Glukose, Ethylenglykol und Altpapier konnten vergleichbare Mengen an Wasserstoff pro Gramm Edukt erhalten werden, bezogen auf die Masse an Kohlenhydraten lag die Wasserstoffausbeute sogar über der von Glukose oder Altpapier.

### 1.3.6 Steuerung der Selektivität in Richtung Alkane

Die Selektivität für die Produktion von Alkanen wird von der Beschaffenheit des Katalysators, den Reaktionsbedingungen und dem Reaktoraufbau beeinflusst (47).

Mit Ru und Rh werden hohe Alkanausbeuten erreicht, und es wird kaum Wasserstoff produziert (47). Auch die Wahl des Trägermaterials lenkt die Produktzusammensetzung.

Wenn das Trägermaterial acide Eigenschaften hat, wie  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Si-Al), kann es als fester saurer Katalysator wirken, um ein Polyol zu dehydratisieren, welches darauf am Metallkatalysator hydriert werden kann. Nach mehrmaligem Durchlauf dieser Dehydratisierungs- und Hydrierungssequenzen in Gegenwart von Wasserstoff werden schwerere Alkane erhalten (z.B. Hexan aus Sorbitol). Wenn die C-C-Bindungsspaltung schneller als die Hydrierung der dehydratisierten Zwischenprodukte abläuft, werden leichtere Alkane geformt (75). Bei Verwendung von Pt als katalytisch aktivem Metall weisen Pt-black und die auf Kohlenstoff,  $\text{TiO}_2$  oder Si-Al geträgerten Katalysatoren eine hohe Aktivität auf (75).

Soares *et al.* beschreiben die Bildung von Kohlenwasserstoffen (Ethan und Ethen) aus Glycerol bezogen auf die Rate der  $\text{H}_2$ -Produktion an Platinkatalysatoren (24). Bei Verwendung eines Pt/C-Katalysators werden nur sehr geringe Mengen von C2-Kohlenwasserstoffen gebildet. Wird ein Oxid als Trägermaterial verwendet, beträgt das  $(\text{C}_2\text{-TOF}/\text{H}_2\text{-TOF}) \times 100$ -Verhältnis 1 bis 17 und nimmt mit der Reaktionsdauer zu. Dies wird damit begründet, dass eine Form der Katalysatordeaktivierung auf Dehydratisierungsprozessen am oxidischen Trägermaterial beruht. Dies führt zur Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welche kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der Pt-Oberfläche bilden, damit die Rate der  $\text{H}_2$ -Produktion verringern und das C2-TOF/ $\text{H}_2$ -TOF Verhältnis erhöhen. Unter den verschiedenen getesteten Oxiden ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) weist  $\text{ZrO}_2$  den größten Anteil an gebildeten Alkanen auf (24).

Die Eigenschaften des Eduktstroms beeinflussen ebenfalls die Menge an gebildeten Alkanen. In der Gruppe der Polyole steigt die Alkan-Selektivität mit zunehmender Kohlenstoffzahl. Ebenso nimmt mit Erhöhung der Konzentration einer Glukoselösung die Alkan-Selektivität zu (47). Wird Wasserstoff als Edukt zugeführt, werden mehr langkettige Alkane erhalten und das Verhältnis von Alkanen zu Gasphasen-Kohlenstoff erhöht sich. Das heißt, dass sich die Rate der Hydrierungsreaktionen im Vergleich zur C-C-Bindungsspaltung erhöht. Darüber hinaus ermöglicht dies die Verwendung von Katalysatoren, die nicht für die Wasserstoffproduktion aktiv sind, da Wasserstoff nicht mehr im Prozess gebildet werden muss. Dies wurde für Sorbit (75, 57) und für Glycerol (57) in einem diskontinuierlichen Reaktor diskutiert.

Die Selektivität zu Alkanen steigt bei Verwendung von sauren Trägermaterialien. Statt eines festen sauren Katalysators kann auch eine Mineralsäure (beispielsweise HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mit der Eduktlösung zugeführt werden (75, 24, 57). Je geringer der pH-Wert der Lösung ist, desto länger-kettige Alkane entstehen. Während mit einer Sorbitlösung, die einen pH-Wert von 7 besitzt, hauptsächlich Methan gebildet wird ( $S = 42\%$ ), treten bei

Erniedrigung des pH-Wertes auf 2 vermehrt Butan ( $S = 22\%$ ), Heptan ( $S = 25\%$ ) und Hexan ( $S = 22\%$ ) auf (57). Die Selektivität zu Methan sinkt auf etwa 2 % ab.

## 1.4 Glycerol

### 1.4.1 Herstellung und Verwendung

Die Verwendung nachwachsender Rohstoffe als Energieträger und Grundlage für die Herstellung von Chemikalien hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen (76, 77, 78). Dabei spielen Materialien, die leicht aus Biomasse zugänglich sind, eine besonders wichtige Rolle. Ein Beispiel dafür ist das Glycerol. Es ist ein Bestandteil aller natürlichen Fette und ein wichtiges Intermediat im Stoffwechsel lebender Organismen und wurde bereits 2800 v. Chr. durch Erhitzen von Fetten mit Asche isoliert (79).

Die derzeitige Hauptquelle an Glycerol stellt die Biodieselproduktion dar, bei der es als wichtigstes Nebenprodukt mit einem Anteil von ca. 10 Ma.% anfällt (80, 81). Dabei wird das Glycerol durch Umesterung von pflanzlichen und tierischen Fetten gebildet. Die Abwässer dieser Prozesse enthalten Glycerol in Konzentrationen von bis zu 80 Ma.%. Allerdings muss das anfallende Rohglycerin durch aufwändige Prozesse, wie Vakuumdestillation oder Ionen-Austausch-Chromatografie, gereinigt werden. Um die Wirtschaftlichkeit der Biodieselherstellung zu erhöhen, muss das Koppelprodukt effizient genutzt werden. Auf diese Weise ließe sich derzeit der Preis für die Herstellung des Biodiesels um ca. 6 % reduzieren.

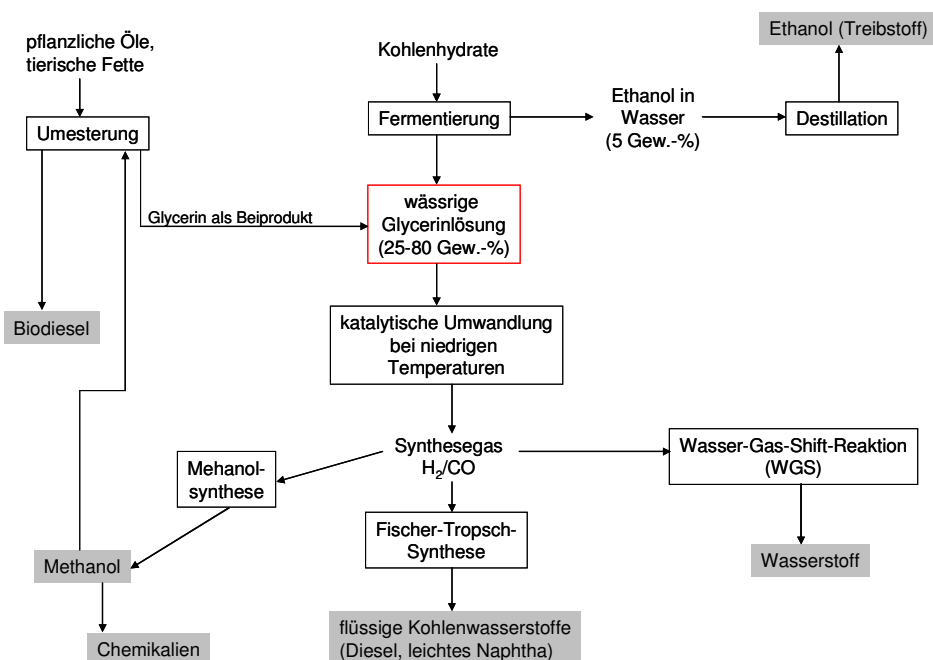
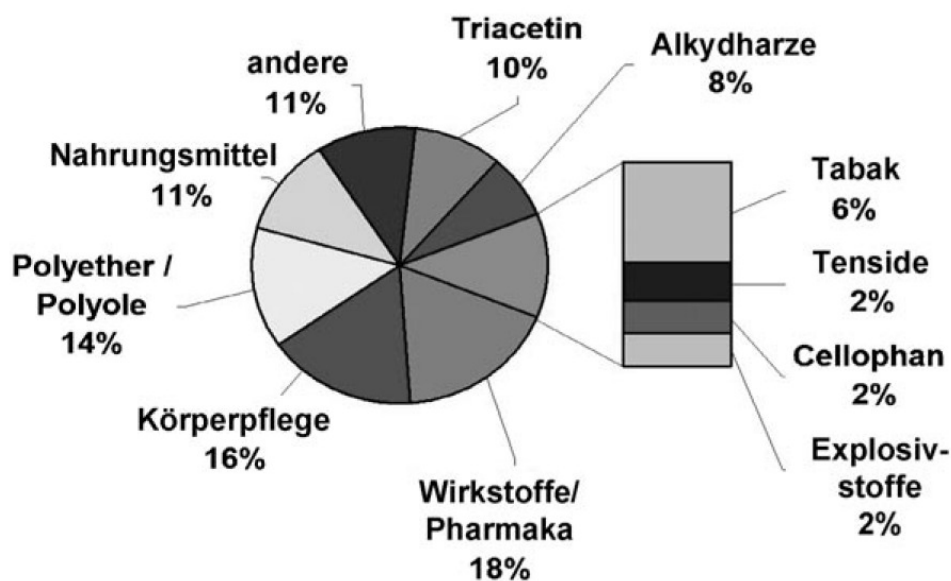


Abbildung 1-6 Schematische Übersicht über die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen als Ersatz für fossile Rohstoffe (78).

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung von Glycerol aus Biomasse stellt die direkte Fermentierung von Zuckern, wie z. B. Glukose, dar (Abbildung 1-6). Im Gegensatz zur Herstellung von Ethanol aus Glukose können bei der Produktion von Glycerol höhere Konzentrationen erreicht werden. Ein weiterer Vorteil ist die leichtere Abtrennung des Glycerols aus der wässrigen Lösung. Andererseits entsteht Glycerol als Nebenprodukt bei der Umwandlung von Lignocellulose in Ethanol (24).

Glycerol selbst wird aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften hauptsächlich in der pharmazeutischen und kosmetische Industrie als Zusatzstoff oder Lösemittel verwendet (78, 82). Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind in Abbildung 1-7 dargestellt.

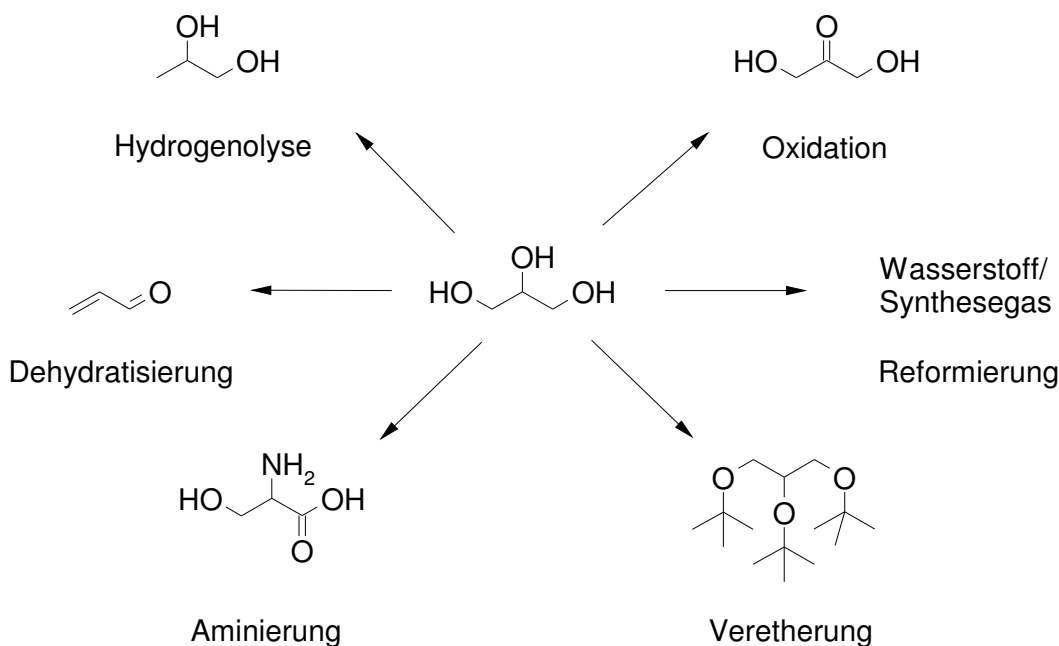


**Abbildung 1-7 Verwendung von Glycerol (78).**

Ausgewählte Möglichkeiten, Glycerol chemisch zu veredeln zeigt Abbildung 1-8. Katalytische Oxidationsprozesse bieten beispielsweise Zugang zu Produkten wie Glycerinsäure oder Dihydroxyaceton (83). Durch Hydrogenolyse entstehen Propandiole, welche wichtige Synthesebausteine in der Polymerchemie darstellen (84, 85). Weitere wichtige Chemikalien, wie Acrolein, ein Ausgangsmaterial zur Synthese von Acrylsäure, können durch Dehydratisierung gewonnen werden (86).

Durch Veretherung mit Isobuten werden Additive für Dieseltreibstoffe hergestellt um deren Qualität besonders im Hinblick auf die Klopfestigkeit zu verbessern (87). Aus der Polymerisation von Glycerol resultieren Produkte, die zur Herstellung von Tensiden, Fasern oder Zusatzstoffen für Kosmetika oder Lebensmittel verwendet werden können (88).





**Abbildung 1-8 Umsetzung von Glycerol zu Wertstoffen.**

Weiterhin kann Glycerol zur Erzeugung von Energie, z. B. in Form von Wasserstoff, Synthesegas ( $\text{CO/H}_2$ ) oder Alkanen eingesetzt werden (89, 90). Dazu können ebenfalls die für die konventionelle Herstellung von Wasserstoff entwickelten Prozesse, wie beispielsweise Pyrolyse, Dampfreformierung oder autotherme Reformierung herangezogen werden. Allerdings müssen sowohl Katalysatordesign als auch Reaktionsbedingungen modifiziert werden, um den veränderten Edukteigenschaften, besonders dem hohen Sauerstoffgehalt, Rechnung zu tragen.

Die *Pyrolyse* von Glycerol kann entweder mit Dampf oder überkritischem Wasser durchgeführt werden (91, 92). Als Hauptprodukte wurden bei niedrigen Temperaturen Acrolein, Formaldehyd und Acetaldehyd, also Produkte aus Dehydrierungs- und Fragmentierungsprozessen, identifiziert. Bei höheren Temperaturen wurden dagegen hauptsächlich  $\text{CO}_2$ , Wasserstoff und niedere Alkane gefunden, was auf komplexere Reaktionen schließen lässt. Um die Produktbildung zu erklären, wurden sowohl radikalische als auch ionische Zwischenstufen sowie das Auftreten von Retroaldolreaktionen postuliert.

Für die *Dampfreformierung* von Glycerol wurden von Adhikari *et al.* verschiedene Metalle (Massenanteil 2,5 %) in high-throughput Experimenten mit Hilfe von Keramikmonolithen (92 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8 %  $\text{SiO}_2$ ) getestet (93). Die Reaktionstemperatur betrug 600 bis 900°C, der Eduktvolumenstrom 0,5 ml/min. Dabei zeigten  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Rh/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  die besten Eigenschaften hinsichtlich Aktivität (Umsatz ca. 85 %) und Selektivität zu Wasserstoff (60-65 %) bei einer Temperatur von 900°C und einem Verhältnis Wasser zu Glycerol von 6:1. Wurde das Verhältnis von Wasser zu Glycerol auf

9:1 erhöht, konnte die Selektivität zu Wasserstoff für Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf 71 % und für Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sogar auf ca. 80 % gesteigert werden. Die Tendenz, dass die Wasserstoffselektivität mit steigendem Verhältnis von Wasser zu Glycerol ansteigt, wurde auch in Arbeiten von Valliyappan *et al.* bestätigt (94).

Auch der Massenanteil an Metall und der Eduktvolumenstrom wurden zur Optimierung der Wasserstoffausbeute variiert. Im Ergebnis wurde der Massenanteil an Metall auf 3,5 Ma.% erhöht und der Volumenstrom des Edukts auf 0,15 ml/min herabgesetzt. Dadurch wurden für beide Katalysatoren Glycerolumsätze von 95 % bei Wasserstoffselektivitäten von etwa 80 % erreicht.

In weiteren Studien wurden verschiedene Trägermaterialien getestet (95). Ceroxid wies unter allen getesteten Materialien (MgO, TiO<sub>2</sub>) mit 67 m<sup>2</sup>/g die höchste BET-Oberfläche auf. Der daraus resultierende Nickelkatalysator besaß mit 6,14% die höchste Dispersität und zeigt in der Gasphasenreformierung von Glycerol einen Umsatz von 82 % bei einer Wasserstoffselektivität von 74,7 %. Demnach wurden in dieser Testreihe für Ceroxid die besten Wasserstoffausbeuten erhalten, welche jedoch hinter denen für das Aluminiumoxid-Siliziumoxid-Gemisch zurückblieben.

Weiterhin kann die Gasphasenumsetzung von Glycerol zur Erzeugung von Synthesegas genutzt werden (96). Da die Dampfreformierung bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken abläuft, liegt das Gleichgewicht der Wasser-Gas-Shift-Reaktion ohnehin eher auf der Seite von CO. Durch weitere Modifikation der Reaktionsbedingungen und des Katalysatordesigns kann die Selektivität zu CO weiter erhöht werden. Problematisch hierbei ist die Wirkung des CO als Katalysatorgift. Der Katalysator muss also durch geeignete Zusätze hohen CO-Konzentrationen in der Reaktionsmischung standhalten können. Von Simonetti *et al.* wurden monometallische Platin- und Rheniumkatalysatoren sowie Kombinationen beider Metalle, jeweils geträgert auf Kohlenstoff, verwendet (96). Unter kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen konnte die TOF zur Bildung von CO durch den Zusatz von Re zu Pt/C-Katalysatoren um den Faktor 5 gesteigert werden. Dabei sollte das Verhältnis von Pt zu Re kleiner eins betragen. Es wurde angenommen, dass Rhenium durch Ausbildung einer Legierung mit Platin die Katalysatoroberfläche derart modifiziert, dass die Wechselwirkung mit CO vermindert wird.

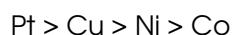
Neben dem herkömmlichen Verfahren der Dampfreformierung wurde von Dumesic *et al.* der Prozess des Aqueous-Phase-Reforming (APR) entwickelt und auch für Glycerol angewendet (89). Dieser Prozess erfolgt katalytisch bei Temperaturen zwischen 498 und 620 K. Dabei kommen vor allem Katalysatoren auf der Basis von Platin zum Einsatz. Die Einflüsse einzelner Parameter, wie pH-Wert oder Katalysatorzusammensetzung, wurden

von Dumesic *et al.* eingehend untersucht und werden im folgenden Kapitel (1.4.2) näher erläutert.

Um die Effektivität der einzelnen Prozesse hinsichtlich der Wasserstofferzeugung zu vergleichen, wurde die Thermodynamik der verschiedenen Reformierungsprozesse gegenübergestellt (97). Es konnte gezeigt werden, dass die höchste Wasserstoffausbeute durch den APR-Prozess erzielt wurde, vorausgesetzt, die Methanisierungsreaktion konnte unterdrückt werden. Energetische Betrachtungen favorisierten die autotherme Reformierung, da durch die teilweise Verbrennung des entstehenden Wasserstoff die Energiezufuhr von außen und damit die Kosten des Prozesses deutlich gesenkt werden könnten.

#### 1.4.2 APR-Reaktion mit Glycerol

Die APR-Reaktion mit Glycerol als Edukt wurde an verschiedenen Katalysatoren erforscht. Als katalytisch aktive Metalle wurden Pt, Ni, Co und Cu und als Trägermaterial Aluminiumoxid eingesetzt (66). Dabei wurde folgende Aktivitätsreihenfolge beobachtet:



Neben der höchsten Aktivität wies der Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator auch die höchste Stabilität unter den getesteten Katalysatoren auf, während Nickel- und Kobaltkatalysatoren rasche Deaktivierung zeigten. Für Platin wurden weiterhin eine Reihe von Trägermaterialien eingesetzt (66). Dabei wurden, wie bereits für die APR-Reaktion mit Ethylenglykol gefunden, die höchsten Wasserstoffausbeuten mit Aluminiumoxid erzielt. Außerdem wurde beobachtet, dass mit basischen Trägern, wie z. B. MgO, höhere molare Wasserstoffkonzentrationen erreicht wurden als mit sauren Trägern. Diese Katalysatoren zeigten dagegen eine höhere Tendenz für die Bildung von Alkanen. Für alle Katalysatoren wurde eine Vergrößerung der Platinpartikel und eine Ablagerung geringer Mengen an Kohlenstoff nach der Reaktion beobachtet, was jedoch nicht zu verminderter katalytischer Aktivität führte.

Außerdem wurden verschiedene Ni/Träger-Katalysatoren untersucht (98). Als Trägermaterial kam dabei zunächst reines Aluminiumoxid zum Einsatz. Durch die Modifikation mit Ce, La oder Zr konnte die anfängliche Aktivität der reinen Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren gesteigert werden. Dies wurde auf die direkte Beeinflussung der Struktur und Morphologie der Nickelpartikel zurückgeführt. Es wurde postuliert, dass Ce und La die Nickeloberfläche dekorieren. Dabei werden bevorzugt Defektstellen besetzt, die als Aktivzentren für unerwünschte Nebenreaktionen wie die Methanisierung von CO oder CO<sub>2</sub> gelten. Dadurch wurde auch die Stabilität des Katalysators unter Reaktionsbedingungen erhöht. Die Erhöhung der APR-Aktivität des mit Zirkoniumoxid modifizierten Katalysators wurde dagegen auf eine stärkere Wechselwirkung des

Nickels mit  $\text{ZrO}_2$  im Vergleich zu Aluminiumoxid zurückgeführt. Als Ursache für die Deaktivierung der Nickelkatalysatoren wurde die Oxidation während der Reaktion und infolgedessen die Ausbildung von Nickelaluminaten identifiziert. Außerdem wurde in anderen Studien das Sintern von Nickel beobachtet (61).

Durch die Acidität des Trägers wurde die Selektivität der APR-Reaktion des Glycerols in Richtung Alkane verschoben (99). Die sauren Zentren des Trägers katalysieren dabei vor allem Dehydrierungsreaktionen. Die entstehenden Intermediate werden dann an Platin-Zentren unter Verbrauch von Wasserstoff hydriert. Unter verschiedenen Zeolithen mit geringen Si/ $\text{Al}_2$ -Verhältnissen, wies H-ZSM5 mit die höchste Selektivität zu Alkanen auf (99). Im Vergleich zu  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurden dabei neben Methan, Ethan und Propan auch größere Mengen an höheren Alkanen ( $\text{C}_4\text{-C}_7$ ) generiert.

## 2 Aufgabenstellung

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag dazu geleistet werden, den Energieträger Wasserstoff aus *nichtfossilen* Rohstoffen herzustellen. Wird Biomasse als Edukt verwendet, kann der netto  $\text{CO}_2$ -Ausstoß gesenkt werden, da Pflanzen durch Photosynthese während ihres Wachstums  $\text{CO}_2$  binden.

Der Großteil der Untersuchungen auf dem Gebiet APR-Reaktion wurde mit Ethylenglykol als Edukt durchgeführt. Hier soll nun untersucht werden, ob sich die gewonnenen Erkenntnisse auch auf Glycerol und andere Edukte, z. B. Sorbit, übertragen lassen. Glycerol, das als wichtiges Koppelprodukt bei der Biodieselherstellung entsteht, verfügt über die nötigen Voraussetzungen, um im APR-Prozess eingesetzt werden zu können.

In allen Fällen sind Katalysatoren involviert, an deren Oberfläche die eigentliche chemische Reaktion stattfindet. Um also die Eigenschaften eines Katalysators zu verbessern, können entweder konventionelle Ansätze nach dem Trial-and-Error-Prinzip oder aber gezielte rationale Strategien angewendet werden. Allerdings müssen zur gezielten Manipulation alle an der Oberfläche ablaufenden Prozesse bekannt sein. Dies ist jedoch sehr schwierig, da selbst für einfache Moleküle, wie beispielsweise Methan, ein komplexes Reaktionsnetzwerk aus Elementarreaktionen vorliegt.

Das Ziel der Arbeit bestand unter anderem darin, auf der Grundlage bisheriger Ergebnisse, das Katalysatorsystem derart weiterzuentwickeln, dass sowohl die Aktivität als auch die Selektivität zu Wasserstoff gesteigert werden kann. Dazu werden folgende Punkte bezüglich des Katalysatordesigns variiert:

## Aufgabenstellung

- Aktivmetall (Art, Massenbeladung, Precursor)
- Promotoren (Art, Massenbeladung, Zugabe)
- Trägermaterial (Art, Struktur)
- Präparationsmethode (Sol, Fällung)
- Vorbehandlung (Calcinierung, Reduktion, Behandlung unter Inertgas)

Dadurch sollen auch neue Erkenntnisse für ein tieferes Verständnis des Reaktionsmechanismus der APR-Reaktion gewonnen werden.

Um die katalytischen Untersuchungen durchzuführen muss zunächst eine geeignete Apparatur konzipiert und aufgebaut werden. Weiterhin müssen Analysenmethoden etabliert werden, um die entstehenden Reaktionsprodukte zu quantifizieren.

Außerdem sollen auch reaktionstechnische Grundlagen untersucht werden. Neben der Variation von Druck und Temperatur liegt der besondere Focus auf dem Einfluss von Stofftransportprozessen auf die APR-Reaktion von Glycerol an Platin/Aluminiumoxid-Katalysatoren. Diese sollen durch die Anwendung von Kriteriengleichungen untermauert werden.

Die Wahl der Reaktionsbedingungen ermöglicht es außerdem, die Selektivität der APR-Reaktion in Richtung Alkane zu verschieben. Dies soll vor allem durch die Variation des pH-Wertes und der Eduktkonzentration erreicht werden.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Katalysatorpräparation

Alle Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlungen eingesetzt. Die Trägermaterialien wurden vor der Verwendung bei 120°C für 12 h getrocknet.

Im Anhang 7.5 findet sich eine Liste aller präparierten Katalysatoren

##### 3.1.1 Incipient Wetness

###### 3.1.1.1 Monometallische Platin-Katalysatoren

Bei der Incipient Wetness Methode, auch trockene Imprägnierung genannt (100), wurde der Träger mit nur der Menge an Metallsalzlösung versetzt, die seinem Porenvolumen entspricht. Der so präparierte Katalysator wurde getrocknet und gegebenenfalls Formierungsprozeduren unterzogen.

**Tabelle 3-1 Übersicht der verwendeten Trägermaterialien.**

Bezeichnung	Hersteller (Chargennummer)	V(Pore) (ml/g)
<i>Aluminiumoxid</i>		
Puralox	Sasol (C11389)	0,8
$\gamma$ -Aluminiumoxid	Aldrich (G02M05)	0,7
Catapal B	Sasol (P12630)	0,5
Aluspheres	Sasol (TKA365)	1,0
<i>Aluminium-Silizium-Mischoxid</i>		
80Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /20SiO <sub>2</sub>	Claudia Volckmar (101)	0,8
<i>Siliziumoxid</i>		
Siliziumdioxid Largepore (lp)	Alfa Aesar (F24N37)	1,0
Kieselgel 60 (K60)	Merck (TA838334)	1,0
<i>Zirkonoxid</i>		
Zirkoniumoxid	Carl Roth GmbH (26897863)	0,28
sulfatiertes Zirkonoxid	Dominik Rupert (102)	-
<i>weitere Träger</i>		
SnO <sub>2</sub>	Fabian Raif (103)	0,25
NiO	Fabian Raif (103)	0,26

Als Referenzkatalysator wurde ein 3 %iger Platinkatalysator auf Aluminiumoxid (Puralox®, Sasol) präpariert. Als Metallprecursor wurde Tetramminplatin(II)-nitrat (Sigma-Aldrich) eingesetzt. Zur Herstellung von 5 g Katalysator wurden 0,298 g des Platinsalzes verwendet. Diese wurden in 3,5 ml Wasser gelöst.

Nach der beschriebenen Methode wurden weitere Platin-Katalysatoren mit einem Platin-Gehalt von 3 Ma.% auf verschiedenen Trägermaterialien hergestellt. Es wurden unterschiedliche Aluminiumoxide (teilweise mit Zusatz von  $\text{SiO}_2$ ), Siliziumdioxid, Zinnoxid, Nickeloxid, reines Zirkoniumoxid und sulfatiertes Zirkoniumoxid verwendet. Eine genaue Übersicht bietet Tabelle 3-1. Zur Herstellung von 1,5 g Katalysator wurden 89,4 mg Tetramminplatin(II)-nitrat in der dem Porenvolumen entsprechenden Menge an Wasser aufgelöst.

Für die Imprägnierung wurde außerdem der Metallprecursor variiert. Es wurden Platinnitrat-, Platinethanolamin- und Platinsulfidlösungen (Heraeus) sowie Hexachloroplatinsäure-Dihydrat (Heraeus) verwendet. Die eingesetzten Mengen (Tabelle 3-2) wurden so berechnet, dass ein Massenanteil an Platin von 3 % erreicht wurde. Die Lösungen wurden mit Wasser so weit verdünnt, dass das eingesetzte Volumen dem Porenvolumen des verwendeten Trägers entsprach (1,2 ml für 1,5 g Puralox).

**Tabelle 3-2 Übersicht über die verwendeten Precursor der Fa. Heraeus.**

Precursorlösung	Platingehalt (Ma.%)	Menge (g)
Platinnitrat	15,22	0,296
Platinethanolamin	8,71	0,517
Platinsulfit	9,41	0,478
Hexachloroplatinsäure-Dihydrat (Feststoff)		0,103

### 3.1.1.2 Bimetallische Platin-Zinn-Katalysatoren

Um den Einfluss von Zinn auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten von Platin-Katalysatoren zu untersuchen, wurden, ausgehend von Pt<sub>3</sub>/Puralox, Platin-Zinn-Katalysatoren mit verschiedenen Anteilen an Zinn nach der Incipient Wetness Methode präpariert (Tabelle 3-3). Als Ausgangsmaterial diente dabei der unbehandelte Platin-Katalysator. Zur Imprägnierung wurde jeweils eine ethanolische Tributylzinnacetat-Lösung verwendet. Für Sn<sub>0</sub> wurde der Platin-Katalysator zum Vergleich mit reinem Ethanol behandelt.

**Tabelle 3-3 Zinngehalte der präparierten Katalysatoren.**

Bezeichnung	m (Tributylzinnacetat) (mg)	Massenanteil Sn (%)	Molenbruch Sn
Sn <sub>0</sub>	0	0	0
Sn <sub>0.2</sub>	13,4	0,46	0,2
Sn <sub>0.4</sub>	35,8	1,22	0,4
Sn <sub>0.6</sub>	80,5	2,74	0,6
Sn <sub>0.8</sub>	214,7	7,30	0,8

### 3.1.2 Sol-Methode

Bei dieser Präparationsmethode wurde zunächst ein Metallsol generiert, welches dann auf einem Träger immobilisiert wurde (104). Diese Methode findet insbesondere bei der Präparation von geträgerten Gold-Katalysatoren Anwendung, wurde aber bereits erfolgreich für die Synthese von Platin-Katalysatoren auf Kohlenstoff als Trägermaterial verwendet (105).

In einem Becherglas wurden Wasser (232 ml), Natronlaugelösung ( $c = 0,2 \text{ mol/l}$ , 7,5 ml) und Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid-Lösung (THPC,  $c = 0,04 \text{ mol/l}$ , 5 ml) vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Lösung aus Hexachloroplatinsäure-Dihydrat (0,103 g) in Wasser (5 ml) zugegeben. Das entstandene hellgelbe Platinsol wurde 1 h gerührt und anschließend zu der vorbereiteten Trägersuspension (1,5 g Träger in 100 ml Wasser, pH-Wert 2-3) gegeben. Es wurde nochmals 1 h gerührt. Der Katalysator wurde abgesaugt und mit Wasser Chloridionen-frei gewaschen.

### 3.2 Katalysatorvorbehandlung

Alle Katalysatoren wurden, wenn nicht anders angegeben, nach der Präparation bei  $120^\circ\text{C}$  unter Luft für 12 h getrocknet und dann bei  $260^\circ\text{C}$  (Heizrate  $1 \text{ K/min}$ ) für 2 h im Luftstrom ( $100 \text{ ml/min}$ ) calciniert. Die Aktivierung durch Reduktion im Wasserstoffstrom ( $300 \text{ ml/min}$ ) bei  $250^\circ\text{C}$  (Heizrate  $1 \text{ K/min}$ ) erfolgte *in situ* direkt vor jeder Reaktion. Unter den gewählten Bedingungen wird  $\text{Pt}^{2+}$  sowohl aus dem Tetramminkomplex als auch aus dem Hexachlorokomplex zu  $\text{Pt}^0$  reduziert (Abbildung 3-1) (127). Die Calcinierung vor der Reduktion ist notwendig, um Bildung des leicht flüchtigen  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{O}$ -Komplexes während der Wasserstoffbehandlung zu vermeiden, der zu Partikelwachstum führen kann (106).

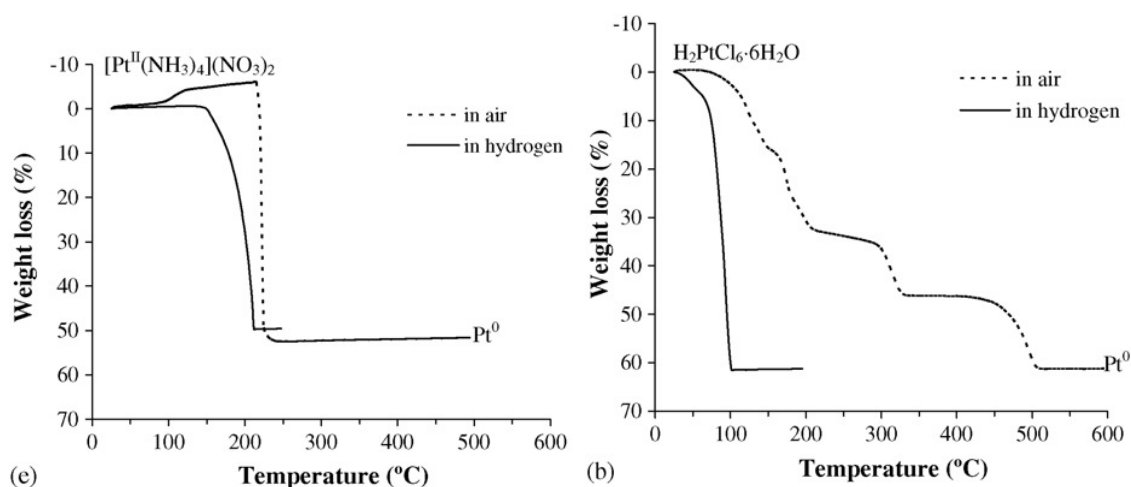


Abbildung 3-1 Masseverlust von Platinkomplexen bei der Reduktion oder Calcinierung in Abhängigkeit der Temperatur (127).



Außerdem wurde eine Versuchsreihe zur Struktursensitivität der Reaktion durchgeführt. Dazu wurden Katalysatoren mit unterschiedlicher Platin-Partikelgröße eingesetzt, die durch Variation der Calcinierungstemperatur im Bereich zwischen 260 und 600°C erzielt wurden. Dabei wurde jeweils eine Heizrate von 1 K/min eingestellt.

### **3.3 Katalysatorcharakterisierung**

Zur Bestimmung der Größe der Metallpartikel der Katalysatoren wurden Aufnahmen mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM, JEOL, JEM 3010, 300 kV) angefertigt. Für die elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde das Probenmaterial gemörsert, in Methanol dispergiert und anschließend auf einem geeigneten Probenträger abgeschieden. Die Auswertung erfolgte mittels der Software Lince®. Zur Bestimmung der mittleren Partikelgröße wurden mindestens 300 Partikel herangezogen.

An ausgewählten Katalysatoren wurden außerdem Chemisorptionsexperimente mit Wasserstoff (TPD/R/O 1100 Catalyst Surfaces Analyzer, ThermoQuest) durchgeführt. Dazu wurden die Proben zunächst im Wasserstoffstrom reduziert (5 K/min, 300°C, 3 h), die Bestimmung der Wasserstoffchemisorption erfolgte anschließend bei Raumtemperatur.

Der Metallgehalt der Katalysatoren wurde mit Hilfe von ICP-OES-Untersuchungen (Optima 3000 XL ICP, Perkin Elmer) nach Aufschluss in HNO<sub>3</sub>/HF (MDS 2000, CEM) ermittelt.

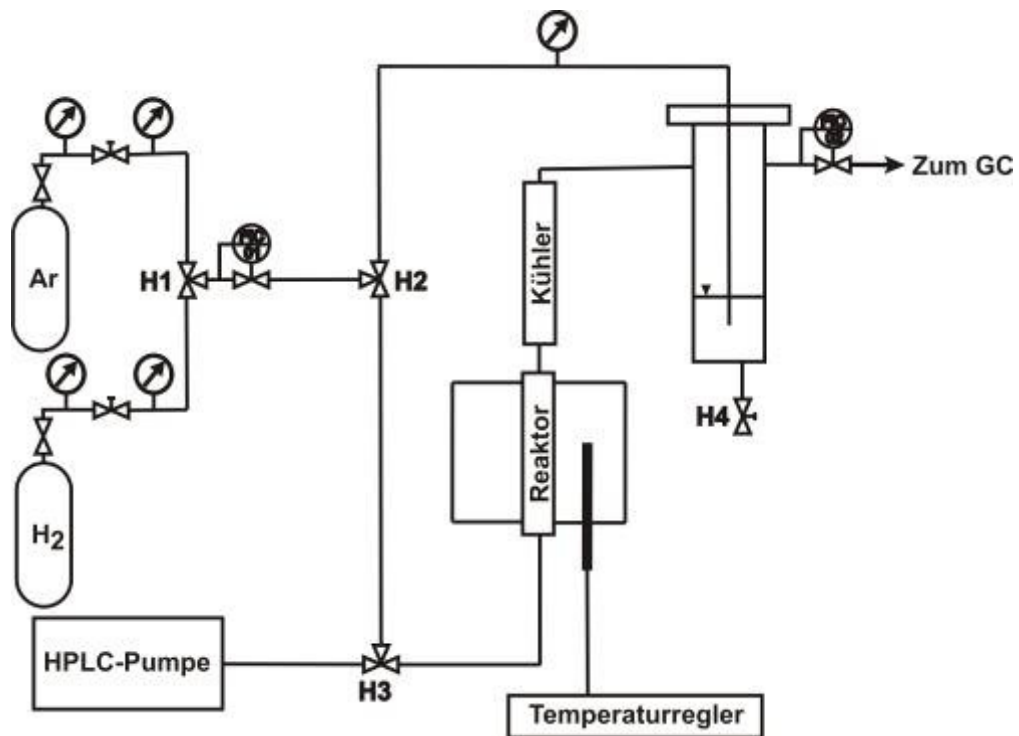
Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Träger bzw. Katalysatoren erfolgte mittels N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen (Autosorb 3B, Fa. Quantachrome). Zur Auswertung wurde die Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Oberflächenbestimmung) angewendet. Für die Messungen wurde die Probe gemörsert, in eine Bürette überführt und anschließend im Vakuum bei 150°C ausgeheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Messung bei -196°C durchgeführt.

### **3.4 APR-Reaktion**

#### **3.4.1 Durchführung**

Um die Reformierungsreaktionen durchzuführen, wurde zuerst eine geeignete Apparatur (Abbildung 3-2) konzipiert und aufgebaut. Als Reaktor wurde ein Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 5 mm und einer Länge von 15 cm gewählt.

Für die Testung wurden jeweils 300 mg Katalysator eingewogen. Der Katalysator wurde mittig im Rohrreaktor platziert. Als Füllmaterial wurden Glaswolle bzw. Glasperlen verwendet, um den Druckverlust über den Reaktor zu vermindern.



**Abbildung 3-2 Schema der Apparatur für die APR-Reaktion.**

Nach der Reduktion des Katalysators wurde die Anlage mit Argon gespült und ein Druck von 20 bar eingestellt. Das Reaktionsgemisch, eine 10 %ige Glycerol-Lösung, wurde mittels einer HPLC-Pumpe in den Reaktor geleitet (0,5 ml/min). Die Reaktionstemperatur betrug, wenn nicht anders angegeben, 250°C. Nach dem Reaktorausgang wurde die Reaktionsmischung gekühlt und anschließend in einem Gas/Flüssig-Separator getrennt. Die einzelnen Experimente konnten mit einer Genauigkeit von 15 % reproduziert werden.

### 3.4.2 Analytik

Die Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgte alle 10 min mittels online-Gaschromatographie. Es wurde ein Micro-GC (Agilent QUAD) mit drei Analyseeinheiten verwendet. Jeder Analyseneinheit bestand aus einer Säule und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Das den Reaktor verlassende Gasgemisch wurde für 30 s automatisch durch eine Probenschleife gespült und anschließend mit dem Trägergas auf die entsprechende Säule geleitet. In Tabelle 3-4 sind die verwendeten Module und die dazugehörigen Betriebsparameter zusammengefasst. Die Analysengenauigkeit im stationären Zustand betrug 2,6 %.

**Tabelle 3-4 Übersicht der für die GC-Analysen verwendeten Module und die dazugehörigen Betriebsparameter (107).**

	Modul 1	Modul 2	Modul 3
Säule	OV-1	Molsieb 5A	Poraplot U
Trägergas	Argon	Helium	Argon
Druck (psi)	25	30	32
Temperatur (°C)	40	90	110
analysierte Komponenten	Kohlenwasserstoffe	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>

### 3.4.3 Auswertung

Aus den resultierenden Peakflächen im Chromatogramm kann über zuvor ermittelte Kalibrierfaktoren eine Quantifizierung der einzelnen Komponenten vorgenommen werden. Ein Beispiel dafür findet sich im Anhang 7.6.

Mit Hilfe der entsprechenden Kalibrierfaktoren (Tabelle 3-5) können über Gleichung 3-1 aus den Peakflächen der einzelnen Komponenten die jeweiligen Volumenanteile im Produktstrom bestimmt werden.

**Tabelle 3-5 Übersicht über die Kalibrierfaktoren.**

Produkt	Kalibrierfaktor B $\left[ \frac{\text{Vol.}\%}{\mu\text{V} \cdot \text{min}} \right]$
H <sub>2</sub>	107014
CO <sub>2</sub>	39737
CO	5362
Methan	25329

$$\text{Anteil Gas [Vol\%]} = \text{Fläche}[\mu\text{V} \cdot \text{min}] \cdot B$$

**Gleichung 3-1**

$$B = \text{Kalibrierfaktor} \left[ \frac{\text{Vol.}\%}{\mu\text{V} \cdot \text{min}} \right]$$

Über den am Reaktorausgang gemessenen Volumenstrom (0,284 l/min) können nun die Volumenanteile  $V_j$  der einzelnen Komponenten berechnet werden (Gleichung 3-2).

$$\dot{V}_j = \text{Anteil Gas [Vol\%]} \cdot \dot{V}$$

**Gleichung 3-2**

$\dot{V}$  = Volumenstrom (l/min)

$\dot{V}_j$  = Volumenstrom der einzelnen Komponenten (l/min)

Unter Annahme idealen Verhaltens wird der entsprechende Stoffmengenstrom berechnet (Gleichung 3-3).

$$\dot{n}_j = \frac{p \dot{V}_j}{RT}$$

**Gleichung 3-3**

$p$  = Druck am Reaktorausgang (mbar)

$\dot{V}_j$  = Volumenstrom der einzelnen Komponenten (l/min)

$R_j$  = allgemeine Gaskonstante ( $8,314 \frac{\text{l} \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ )

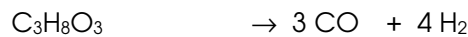
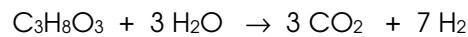
$T$  = Temperatur (K)

Die Molenbrüche  $x_j$  der einzelnen Komponenten ohne die Berücksichtigung des Trärgases berechnen sich nach Gleichung 3-4.

$$x_j = \frac{\dot{n}_j}{\sum \dot{n}_i}$$

**Gleichung 3-4**

Die Berechnung der Selektivität zu Wasserstoff erfolgt nach Dumesic über die gebildeten Mengen CO und CO<sub>2</sub> (108). Nach den Reaktionsgleichungen



ergibt sich Gleichung 3-5.

$$n_{\text{H}_2, \text{max}} = \frac{7}{3} n_{\text{CO}_2} + \frac{4}{3} n_{\text{CO}}$$

**Gleichung 3-5**

Die Selektivität zu Wasserstoff berechnet sich dann nach Gleichung 3-6.

$$S_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2, \text{max}}}$$

**Gleichung 3-6**

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Katalysatorcharakterisierung

#### 4.1.1 ICP

Der Metallgehalt ausgewählter Katalysatoren wurde mittels ICP-OES-Analysen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

**Tabelle 4-1 Ergebnisse der ICP-OES-Untersuchungen für ausgewählte Katalysatoren.**

Katalysator	Soll (Ma.%)	Ist (Ma.%)
Pt_1/Puralox.IW	1,0	0,99
Pt_3/Puralox.IW	3,0	2,62
Pt_5/Puralox.IW	5,0	4,52
Pt_10/Puralox.IW	10,0	9,07
Pt_3/CatapaB.IW	3,0	2,63
Pt_3/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .IW	3,0	2,47

Es wird deutlich, dass mit der Incipient Wetness Methode die Metallbeladung annähernd der gewünschten Beladung entsprach und bei gleichem Metallgehalt unabhängig vom eingesetzten Aluminiumoxid reproduziert werden konnte.

Den Abweichungen zwischen theoretischem und tatsächlichem Platingehalt können verschiedene Ursachen zugrunde liegen. In allen Fällen wurde Tetramminplatin(II)-nitrat zur Imprägnierung verwendet. Dieser Feststoff liegt in Form eines Hydrates vor, dabei kann die Anzahl der Wassermoleküle variieren. Für die Berechnung der Einwaage wurde (nach Angaben des Herstellers) ein Dihydrat angenommen. Bei veränderter Anzahl an Wassermolekülen (z. B. durch Einfluss der Luftfeuchtigkeit) würde sich die molare Masse verändern, was zu einem veränderten Platingehalt führt.

Zum anderen können sich während der Calcinierung oder Reduktion mobile Platinkomplexe bilden, die mit dem Gasstrom ausgetragen werden können (109). Weiterhin entstehen durch die thermische Zersetzung des verwendeten Platinkomplexes Stickstoff-haltige Spezies (z. B. NO, NO<sub>2</sub>), die stark an der Metall- oder Trägeroberfläche gebunden werden können und dadurch die Wechselwirkung zwischen Metall und Träger schwächen.

### 4.1.2 Chemisorption

Ausgewählte Katalysatoren wurden mittels Wasserstoffchemisorption hinsichtlich der Metaldispersität untersucht. Aus der Menge an adsorbiertem Wasserstoff,  $n(H_2)$ , kann die Dispersität  $D$  des Metalls nach Gleichung 4-1 berechnet werden (110). Dabei wird vorausgesetzt, dass an einem Platinatom ein Wasserstoffatom adsorbiert.

$$D = \frac{n(H)(\mu\text{mol/g})}{n(\text{Pt})(\mu\text{mol/g})} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

mit  $n(H) = 2 \cdot n(H_2)$

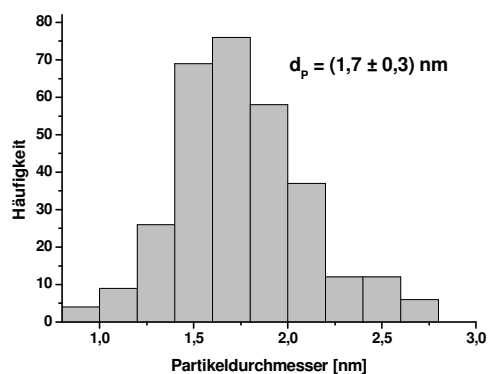
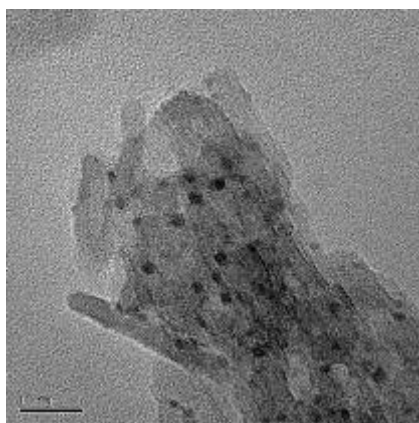
Für Platin kann der Partikeldurchmesser über folgende Beziehung (Gleichung 4-2) ermittelt werden (110):

$$d_p = \frac{1,13}{D} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

**Tabelle 4-2 Dispersität und Partikelgröße für ausgewählte Platinkatalysatoren mit einem Platingehalt von 3 Ma.%, ermittelt durch H<sub>2</sub>-Chemisorption.**

Calcinierungstemperatur (°C)	$n(H_2)_{\text{ads}}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	Dispersität	$d_p$ (nm)
260	54,1	0,70	1,45
400	51,4	0,67	1,52
500	47,1	0,61	1,84
600	27,8	0,36	2,81

### 4.1.3 TEM



**Abbildung 4-1 TEM-Bild (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) für Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW, calciniert bei 260°C..**

Für die alle Katalysatoren mit einem Platingehalt von 3 Ma.% auf verschiedenen Aluminiumoxiden wurde eine durchschnittliche Partikelgröße von  $(1,7 \pm 0,3)$  nm ermittelt. Ein repräsentatives TEM-Bild ist zusammen mit der Partikelgrößenverteilung in Abbildung 4-1

dargestellt. Alle Katalysatoren weisen eine sehr enge Partikelgrößenverteilung auf, was sich auch in der geringen Standardabweichung widerspiegelt.

Literaturstudien weisen darauf hin, dass bei Katalysatoren, die nach der Incipient Wetness Methode präpariert wurden, die Größe der Metallpartikel mit steigendem Metallgehalt zunimmt (111). Dies lässt sich auf die erhöhte Metallsalzkonzentration in der zur Imprägnierung verwendeten Lösung und die dadurch verstärkt auftretende Agglomeration zurückführen. In den hier untersuchten Proben wurden für Katalysatoren mit einem Platingehalt von 1 bzw. 3 Ma.% die gleichen durchschnittlichen Partikelgrößen von 1,7 nm beobachtet. Die Katalysatoren mit einem höheren Metallgehalt von 5 bzw. 10 Ma.% wiesen mit 2,1 nm geringfügig größere Partikeldurchmesser auf. Allerdings wurden neben einer großen Anzahl kleiner Partikel (bis 5 nm) auch größere Agglomerate im Bereich zwischen 15 und 20 nm gefunden (Tabelle 4-3). Werden diese außer acht gelassen so ergibt sich für den Hauptteil der Partikel eine durchschnittliche Größe von  $(2,3 \pm 0,7)$  nm. Daraus resultiert, dass die Agglomeration bevorzugt ab Salzkonzentrationen über 60 mg/ml auftritt. Bei einer höheren Metallbeladung steht einer größeren Metallmenge eine gleich bleibende spezifische Trägeroberfläche gegenüber. Damit verringern sich die Abstände zwischen den sich während der Trocknungs- und Formierungsprozesse bildenden Platinpartikel, was eine Agglomeration durch Oberflächenmigration begünstigt.

**Tabelle 4-3 Konzentration der Platinsalzlösung und Partikelgröße der daraus durch Imprägnierung hergestellten Katalysatoren.**

Katalysator	Konzentration der Pt-Salz-Lösung (mg/ml)	Partikelgröße aus TEM (nm)	Dispersität
Pt_1/Puralox.IW.260	22,1	$1,7 \pm 0,3$	0,64
Pt_3/Puralox.IW.260	60,0	$1,7 \pm 0,5$	0,64
Pt_5/Puralox.IW.260	100,3	$2,7 \pm 1,6$	0,46
Pt_10/Puralox.IW.260	198,0	$2,7 \pm 1,4$	0,46

Aus der Partikelgröße kann unter Annahme kugelförmiger Partikel mit Hilfe des Zwiebel-schalenmodells die Dispersität des Metalls berechnet werden (112). Dazu werden zunächst die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Platinatoms über Gleichung 4-3 bestimmt.

$$\alpha_{NN} = \frac{k}{\sqrt{2}} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Dabei ist  $k$  der Gitterparameter für das kubisch flächenzentrierte Platingitter. Der Wert beträgt 0,392 (110). Anschließend kann daraus unter Einbeziehung des aus den TEM-Aufnahmen erhaltenen Partikeldurchmessers  $d$  die Schalenzahl  $n$  des Partikels ermittelt werden (Gleichung 4-4).

$$n = \frac{d}{2 \cdot a_{NN}}$$

Gleichung 4-4

Die Dispersität  $D$  ergibt sich dann zu

$$D = \frac{30n^2 + 6}{10n^3 + 15n^2 + 11n + 3}$$

Gleichung 4-5

Insgesamt kann eine hohe Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Wasserstoffchemisorption und der Analyse mittels TEM festgestellt werden.

## 4.2 Monometallische Platin-Katalysatoren

### 4.2.1 Einfluss des Trägermaterials

#### 4.2.1.1 Polyanilin

Polyanilin (PAni) ist ein leitfähiges Polymer, welches leicht aus kostengünstigen Edukten synthetisiert werden kann (113). Die Struktur dieses Polymers zeigt Abbildung 4-2. In Abhängigkeit der Oxidationsstufe der Anilin-Einheiten unterscheidet man verschiedene Formen des Polyanilin. Der vollständig oxidierte Zustand ( $x = 0$ ) wird als Pernigranilin, der vollständig reduzierte Zustand ( $x = 1$ ) als Leucoemeraldin bezeichnet. Bei  $x = 0,5$  (Emeraldin) liegen reduzierte und oxidierte Einheiten zu gleichen Teilen vor. Alle Formen können wiederum als Base mit halbleitenden Eigenschaften oder in protoniertem Zustand, dann mit metallischen Eigenschaften, vorliegen.

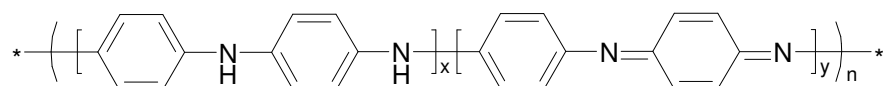


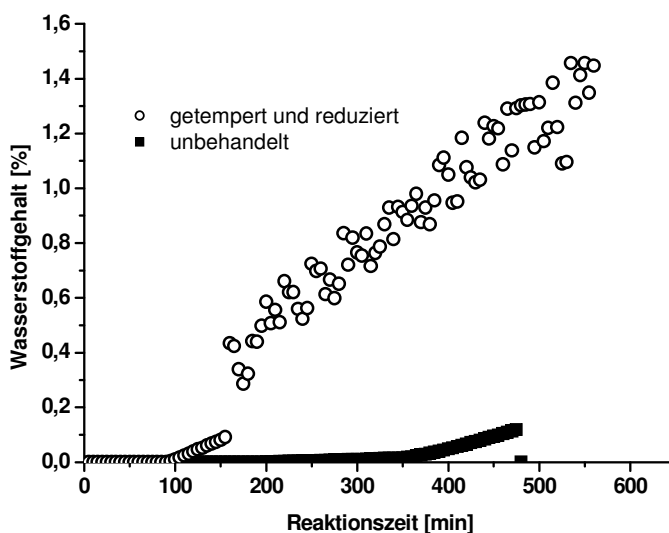
Abbildung 4-2 Struktur von Polyanilin (PAni).

Nachdem Platinkatalysatoren auf Polyanilin erfolgreich für Hydrier- und Oxidationsreaktionen eingesetzt werden konnten (114, 115), wurden sie auch in der APR-Reaktion getestet. Neben der Frage, ob überhaupt eine Wasserstoffentwicklung beobachtet werden kann, sollte auch der Einfluss der Präparationsmethode untersucht werden. Dazu wurden zwei verschiedene 5%ige Platin/Polyanilin-Katalysatoren verwendet. Für Pt\_5/PAni.Sol wurde, analog der Sol-Methode, ein präformiertes Platinkolloid auf dem Träger abgeschieden. Im Gegensatz dazu wurde Pt\_5/PAni.DPR durch eine Fällung hergestellt (114).

Die Katalysatoren wurden zunächst in unbehandelter Form eingesetzt, d. h. sie wurden nach der Präparation lediglich an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Da bekannt ist, dass sich Polyanilin in Form der Emeraldinbase bei höheren Temperaturen (400°C) zersetzt (116), wurde die APR-Reaktion mit Pt\_5/PAni.Sol anfangs bei 200°C durchgeführt.



Da unter diesen Bedingungen keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten war, wurde die Temperatur auf 220°C erhöht. Dies führte zwar zu einer geringfügigen Steigerung der Aktivität des Katalysators (Umsatz 3 %), allerdings blieb diese unter der für Platin auf Aluminiumoxid bekannten Reaktivität (Umsatz mit Pt\_3/Puralox 9 % bei 220°C). Außerdem zeigte die Produktlösung eine deutliche Violettfärbung, die sich beim Stehen an der Luft noch intensiviert. Der unbehandelte Katalysator war also unter den gewählten Bedingungen nicht stabil und wurde teilweise ausgewaschen. Daher wurde der Katalysator vor dem Versuch einer Temperaturbehandlung unter Inertgas (2 h, 250°C, Stickstoff) und anschließend einer Reduktion (*in situ*, 1 h, 220°C) im Wasserstoff-Strom unterzogen. Mit dem so behandelten Katalysator konnte eine deutlich höherer Umsatz (6 %) erzielt werden (Abbildung 4-3).



**Abbildung 4-3 Aktivität der Pt<sub>5</sub>/PAni.Sol-Katalysatoren, Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{\text{Kat}} = 140 \text{ mg}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 6 l/h Argon.**

Auch der nach der DPR-Methode hergestellte Katalysator wurde ohne weitere Vorbehandlung getestet. Die Reaktion bei 220°C zeigte nur geringe Wasserstoffentwicklung. Diese wurde auch durch die Vorbehandlung (tempern, reduzieren) des Katalysators nicht erhöht (Abbildung 4-4). Der maximal beobachtete Umsatz betrug 1,5 %.

Insgesamt konnten mit dem nach der Sol-Methode präparierten Katalysator, der zudem getempert und reduziert wurde, die höheren Wasserstoffausbeuten erzielt werden. Die Charakterisierung der Katalysatoren mittels TEM, XPS und EXASFS zeigte deutliche Unterschiede in der Struktur der Katalysatoren (114). Während Platin in dem nach der Sol-Methode präparierten Katalysator ausschließlich als Pt(0) vorliegt, wurde für den durch Fällung hergestellten Katalysator vorwiegend PtO und PtO<sub>2</sub> gefunden, dass auch durch Reduktion im Wasserstoffstrom nicht vollständig zu Pt(0) reduziert werden konnte. Dies und die beobachtete höhere katalytische Aktivität bei reduktiver Vorbehandlung lässt die

Vermutung zu, dass für die APR-Reaktion zur Produktion von Wasserstoff hauptsächlich Platin(0)-Spezies vorhanden sein müssen.

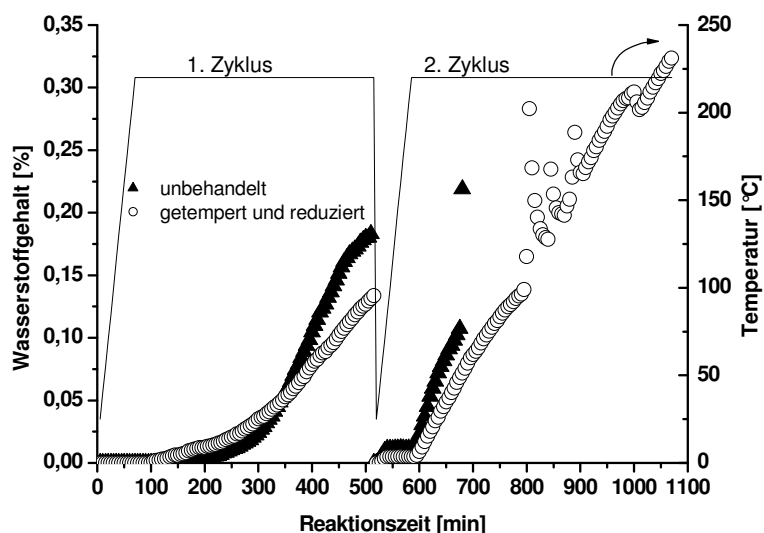


Abbildung 4-4 Aktivität der Pt<sub>5</sub>/PAni.DPR-Katalysatoren, Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{\text{Kat}} = 140 \text{ mg}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 6 l/h Argon.

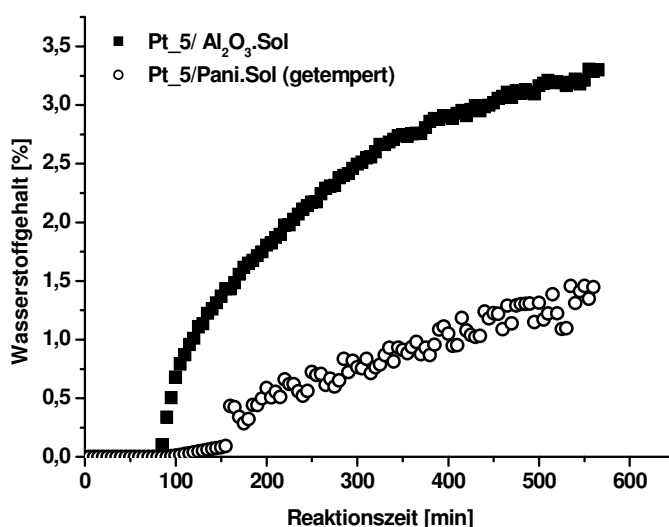


Abbildung 4-5 Vergleich der Aktivitäten für Aluminiumoxid- und Polyanilin-geträgerte Pt-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{\text{Kat}} = 140 \text{ mg}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 6 l/h Argon.

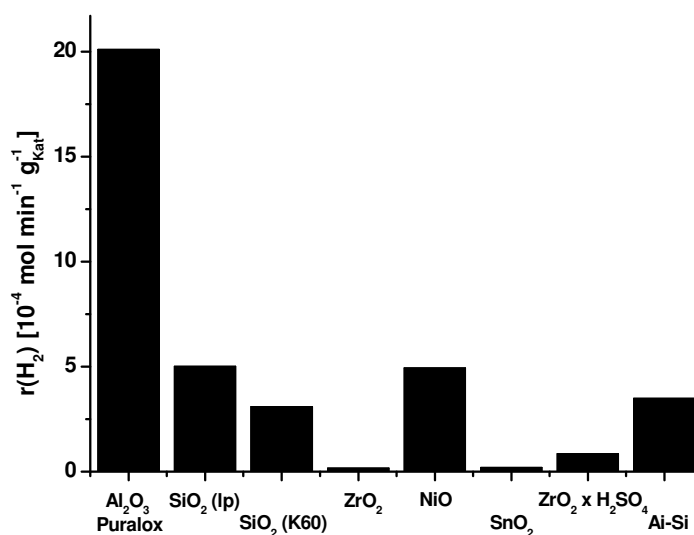
Zum Vergleich wurde außerdem ein Katalysator auf Aluminiumoxid (Pt<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Sol) untersucht, der ebenfalls nach der Sol-Methode präpariert wurde (114). Dieser wurde vor der Reaktion der bereits beschriebenen Temperaturbehandlung unterzogen. In Abbildung 4-5 sind die Aktivitäten der Katalysatoren, die nach der gleichen Methode aber auf unterschiedlichen Trägern präpariert wurden gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass

mit Aluminiumoxid als Trägermaterial eine höhere Aktivität (Umsatz 12 %) erzielt wurde als mit dem Platin/Polyanilin-Katalysator.

Polyanilin erhöht die Elektronendichte am Metall stärker als Aluminiumoxid (114). Außerdem wird die Adsorption von Wasserstoff in hydridischer Form begünstigt, was zu einer verstärkten Hydrieraktivität und damit zu einer verminderten Reformierfähigkeit des Katalysators führt (114). Ein ähnlicher Trend, dass Katalysatoren, die besonders gut für Hydrierungen eingesetzt werden können, für APR-Reaktionen nur bedingt geeignet sind, wurde auch von Skoplyak *et al.* beobachtet (117).

#### 4.2.1.2 Einfluss unterschiedlicher oxidischer Trägermaterialien

Für die APR-Reaktion mit Ethylenglykol wurde bereits Untersuchungen mit einer Reihe von Platinkatalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien durchgeführt (65). Daher wurde auch für Glycerol als Edukt eine solche Testreihe durchgeführt. Dazu wurden Platinkatalysatoren mit einem Massenanteil von 3 Ma.% auf einer Auswahl an oxidischen Trägermaterialien (siehe Tabelle 3-1) nach der Incipient Wetness Methode präpariert. Neben Aluminiumoxid wurden Siliziumoxide, ein Aluminium-Silizium-Mischoxid, Nickeloxid, Zinnoxid sowie reines und sulfatiertes Zirkoniumoxid genutzt. Die verwendeten Siliziumoxide *Largepore* (lp) und *Kieselgel 60* (K60) unterscheiden sich dabei hauptsächlich in der Porengröße.



**Abbildung 4-6 Vergleich der Aktivitäten verschiedener Oxid-geträgerter Pt-Katalysatoren (Pt-Gehalt 3 Ma.%) ( $\text{SiO}_2$ : lp *large pore*  $d_{\text{Pore}}=15 \text{ nm}$ , K60 *Kieselgel 60*  $d_{\text{Pore}}=7,5 \text{ nm}$ ). Reaktionsbedingungen: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 20 l/h Argon.**

Nach der Calciniierung ( $T = 260^\circ\text{C}$ ) wurden jeweils 300 mg des Katalysators für die Reaktion eingesetzt. Vor der Reaktion wurde eine Reduktion mit Wasserstoff bei  $250^\circ\text{C}$  direkt im

Reaktor durchgeführt. Einen Überblick über die erzielten Reaktionsgeschwindigkeiten zur Bildung von Wasserstoff zeigt Abbildung 4-6.

Es wird deutlich, dass mit dem Aluminiumoxid Puralox mit  $20 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich Wasserstoff erzielt wurden. Für  $\text{SiO}_2$  (Ip), und einem Mischoxid aus 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 20 %  $\text{SiO}_2$  wurde dagegen nur etwa  $\frac{1}{4}$  der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Daraus lässt sich ableiten, dass schon geringe Mengen  $\text{SiO}_2$  die Struktur des Trägers derart beeinflussen, dass die für die APR-Reaktion nötigen Platinensembles nicht gebildet werden können oder das Trägermaterial die Eduktmoleküle stark adsorbiert.

Möglicherweise spielt auch die Bindung des Metalls an die Trägeroberfläche eine Rolle. So wurden für Platin/Aluminiumoxid-Katalysatoren nach einer Reduktion unter  $300^\circ\text{C}$  eine Pt-O-Distanz von 0,385 nm beobachtet (106), was auf eine Anlagerung von Wasserstoff zwischen dem Metall und dem Träger zurückgeführt wurde. Dagegen beträgt die Distanz zwischen Platin und der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche nur 0,205 nm (118).

Vergleicht man die beiden unterschiedlichen Siliziumoxide, weist das Kieselgel 60 (K60) eine geringere Aktivität auf. Dies ist auf die unterschiedliche Porenstruktur der Materialien zurückzuführen. Die Poren des  $\text{SiO}_2$  (K60) besitzen einen Durchmesser von 7,5 nm, die von  $\text{SiO}_2$  (Ip) dagegen 15 nm. Damit sind die Poren des  $\text{SiO}_2$  (Ip) leichter zugänglich, was mögliche Stofftransporteinflüsse minimiert.

Die Wasserstoffbildung für Pt/NiO ist mit  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  vergleichbar mit der von  $\text{SiO}_2$  (Ip). Vergleicht man dieses System mit Aluminiumoxid-geträgerten Platin-Nickel-Katalysatoren (58), zeigt Pt/NiO eine deutlich geringere Aktivität. Im Gegensatz zu Pt/NiO wird bei der Verwendung des Trägermaterials  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Platin-Nickel-Legierung gebildet, welche die für die APR-Reaktion nötigen Ensembles gewährleistet.

Ein weiterer Faktor, der die Aktivität der Katalysatoren beeinflusst, ist die Acidität des Trägermaterials. So wurde für die APR-Reaktion mit Ethylenglykol eine verminderte Wasserstoffbildung mit steigender Acidität des Trägers beobachtet (65), gleichzeitig stieg die Selektivität zu Alkanen.

Martin und Duprez stellten anhand von Testreaktionen eine Rangliste der Acidität einiger Oxide auf (Tabelle 4-4). Darunter besitzen die  $\text{SiO}_2$ -Proben eine um den Faktor 30 bis 100 geringere Acidität als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches aufgrund von basischen Verunreinigungen schwächer sauer ist als das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das keine basischen Verunreinigungen enthält (119).

**Tabelle 4-4 Acidität nach Martin und Duprez und BET-Oberfläche verschiedener oxidischer Trägermaterialien (absteigend geordnet) (119).**

Relative Säurestärke	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25 Ma.% SiO <sub>2</sub> )	525
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200
ZrO <sub>2</sub> × H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,2 Ma.% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (basisch verunreinigt)	100
ZrO <sub>2</sub>	40
SiO <sub>2</sub>	200
SiO <sub>2</sub>	250

Unter den in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren sollte nach dieser Richtlinie das Aluminiumoxid Puralox die höchste Acidität besitzen. Da mit diesem Trägermaterial die höchsten Wasserstoffausbeuten (in %) erzielt wurden, scheint die Acidität des Trägers nicht das einzige Kriterium für die Aktivität des Katalysators zu sein. Auch die BET-Oberfläche des Trägers korreliert in diesem Fall nicht mit den katalytischen Eigenschaften (Tabelle 4-5). Im Gegensatz dazu wird erkennbar, dass der Porendurchmesser der verschiedenen Oxide mit einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich Wasserstoff einhergeht.

**Tabelle 4-5 Wasserstoffselektivitäten, BET-Oberflächen und Porendurchmesser für Pt<sub>3</sub>/Oxid-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), m<sub>Kat</sub> = 300 mg, T = 250°C, p = 20 bar, Trägergas: 20 l/h Argon.**

Trägermaterial	Wasserstoffselektivität (%)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Porendurchmesser (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Puralox)	>99	155	34
SiO <sub>2</sub> (Ip)	>99	283	15
SiO <sub>2</sub> (K60)	>99	402	8
ZrO <sub>2</sub>	83	3	-
NiO	>99	55	6
SnO <sub>2</sub>	>99	9	-
ZrO <sub>2</sub> × H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	>99	77	3
Al-Si	88	249	4

Betrachtet man die Selektivität zu Wasserstoff (Tabelle 4-5) ist diese für alle verwendeten Katalysatoren, mit Ausnahme des Si-Al-Mischoxids, sehr hoch. Dies deutet erneut darauf hin, dass auf dem Mischoxid die für eine C-C-Bindungsspaltung nötigen Ensembles nicht zur Verfügung stehen.

Ein spezielles Augenmerk sollte an dieser Stelle auf das System Pt/SnO<sub>2</sub> gerichtet werden. Hier können während der Reduktion PtSn-Legierungen gebildet werden (120). Die Auswirkung dieser Legierungsbildung werden in 4.3 genauer erläutert.

#### 4.2.1.3 Verschiedene Aluminiumoxide

Aus Untersuchungen zum Einfluss des Trägermaterials auf die APR-Reaktion mit Ethylenglykol ist bekannt, dass Katalysatoren auf Aluminiumoxid die besten Ergebnisse hinsichtlich Aktivität, Wasserstoffselektivität und Stabilität aufweisen (65).

Es wurden daher Platinkatalysatoren mit einem Massenanteil an Platin von 2,51 % auf verschiedenen Aluminiumoxiden getestet. Alle Katalysatoren wurden über die Incipient Wetness Methode mit Platinnitrat als Precursor präpariert (121). Die Katalysatoren wurden an der Luft getrocknet und vor der Verwendung bei 500°C (Aufheizrate 1K/min) im Luftstrom für 2 h calciniert. Zur Aktivierung wurde *in situ* eine Reduktion im Wasserstoffstrom bei 250°C (Aufheizrate 1 K/min, 300 ml/min Wasserstoff) durchgeführt. Der Durchmesser der Platin-Partikel sollte bei ca. 4 nm liegen (122). Für die APR-Reaktion wurden jeweils 350 mg Katalysator eingesetzt, was einer Platinmenge von 9 mg entspricht. Somit kann das Referenzexperiment mit Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW zum Vergleich herangezogen werden.

Der wesentlicher Unterschied der Träger liegt in der Größe der spezifischen Oberfläche. Tabelle 4-6 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der verwendeten Träger sowie alle im stationären Zustand erzielten Umsätze und Wasserstoffselektivitäten. Dabei wird deutlich, dass der Träger hier keinen signifikanten Einfluss auf das Selektivitätsverhalten besitzt.

**Tabelle 4-6 Eigenschaften sowie Umsätze und Wasserstoffselektivitäten für die Pt/Aluminiumoxid-Katalysatoren (Pt-Gehalt 3 Ma.%).**

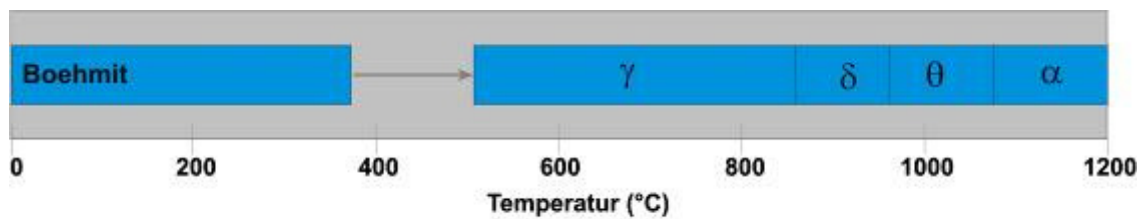
Katalysator	BET (m <sup>2</sup> /g)	Umsatz (%)	S (H <sub>2</sub> ) <sub>stationär</sub> (%)
K005	81	43	78
K006	104	27	93
K007	144	35	90
K004	147	56	87
K003	148	48	83
Ref. KL005	154	70	85

Aus Tabelle 4-6 geht hervor, dass die Aktivität der Katalysatoren von der BET-Oberfläche abhängt. Da alle Katalysatoren unter den gleichen Bedingungen präpariert und vorbehandelt werden, sollten hier auch nur die Eigenschaften der verwendeten Träger einfließen. Es scheint, als gäbe es unter den gewählten Reaktionsbedingungen ein Optimum in der BET-Oberfläche zwischen 120 und 140 m<sup>2</sup>/g.

Da die Zusammensetzung der einzelnen Träger nicht detailliert bekannt ist, können aber auch Einflüsse durch deren Struktur nicht ausgeschlossen werden.

#### 4.2.1.4 Einfluss der Struktur des Trägers

Aluminiumoxid steht in verschiedenen Modifikationen zur Verfügung (Abbildung 4-7). Von Dumesic *et al.* wurde vornehmlich Catapal B als Trägermaterial für APR-Katalysatoren eingesetzt (24). Dies liegt in der Struktur des Boehmit vor. Oberhalb von 550°C wandelt sich dieses in die thermodynamisch instabile Modifikation des  $\gamma$ -Aluminiumoxids um, die auch als nicht-stöchiometrisches Hydroxid bezeichnet werden kann (123). Wird das  $\gamma$ -Aluminiumoxid über 800°C erwärmt, bilden sich die Hochtemperaturformen wie z. B.  $\delta$ - und  $\theta$ -Aluminiumoxid.



**Abbildung 4-7 Strukturelle Umwandlung von Aluminiumoxid nach (123).**

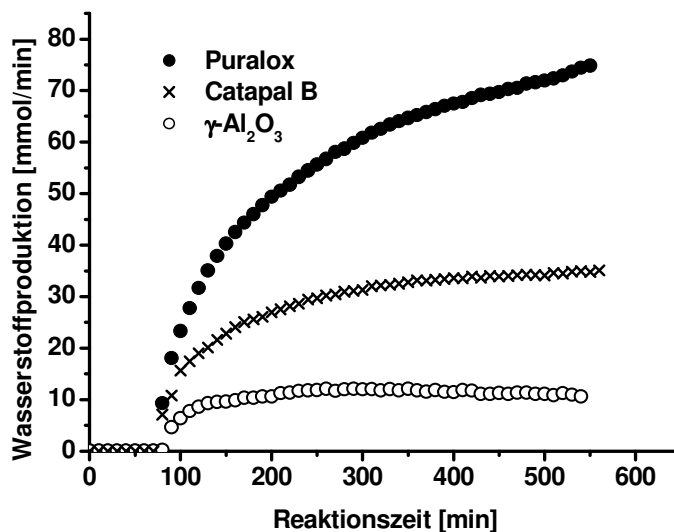
Die einzelnen Modifikationen unterscheiden sich in ihrer Gitterstruktur und somit auch in der Beschaffenheit und Ausrichtung der Oberfläche. So werden in den Übergangsmodifikationen Spinellstrukturen gefunden, die sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch koordinierte Aluminiumionen mit drei Bindungen enthalten (124). Daher müssen Gitterplätze frei bleiben, um Ladungsneutralität zu gewährleisten. An diesen Defektstellen lagern sich die Platinpartikel bevorzugt an (125). Je nach Temperatur enthält das Aluminiumoxid außerdem unterschiedliche Anteile an chemisch gebundenem Wasser. Damit verändert sich die Acidität des Materials. Unterhalb von 100°C liegen hauptsächlich OH-Gruppen an der Oberfläche vor. Bei höheren Temperaturen werden diese in Form von Wasser abgegeben und es liegen vermehrt koordinativ ungesättigte  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen vor. Somit findet ein Übergang von einer Brønsted- zu einer Lewis-Säure statt (126). Außerdem verringert sich die BET-Oberfläche. Der Einfluss dieser Eigenschaften auf die katalytische Aktivität von Platinkatalysatoren soll im Folgenden untersucht werden.

**Tabelle 4-7 Eingesetzte Träger.**

Träger	spezifische Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Struktur
Catapal B	214	Boehmit
Puralox	155	$\gamma$ - $\delta$ - $\theta$ -Phase
$\gamma$ -Aluminiumoxid	83	$\gamma$ -Phase

a)  $\text{N}_2$ -Physisorption, Auswertung nach der BET-Methode

Dazu wurden Katalysatoren auf Aluminiumoxiden mit verschiedenen strukturellen Eigenschaften präpariert und in der APR-Reaktion getestet (Tabelle 4-7).



**Abbildung 4-8** Einfluss der Struktur des Trägers auf die Wasserstoffproduktion. Reaktionsbedingungen:  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ , Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 6 l/h Argon.

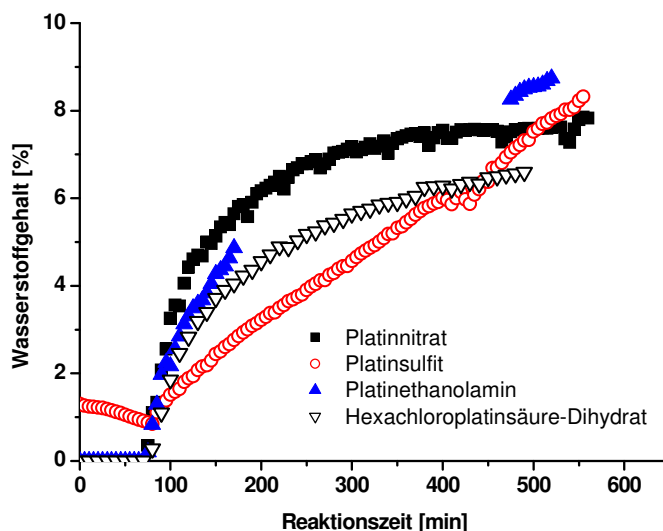
Da durch ICP- und TEM-Untersuchungen sichergestellt wurde, dass alle Katalysatoren die gleiche Metallbeladungen (3 Ma.%) und Platin-Partikelgrößen (1,7 nm) aufweisen, sollten die unterschiedlichen Wasserstoffausbeuten auf die Struktur des Trägers zurückzuführen sein (Abbildung 4-8). Dabei zeigt der Katalysator auf reinem  $\gamma$ -Aluminiumoxid die geringste Aktivität. Eine direkte Korrelation mit der BET-Oberfläche des Trägers besteht nicht. Allerdings könnte eine veränderte Acidität aufgrund unterschiedlicher Hydratisierung des Trägers die Ursache darstellen.

#### 4.2.2 Einfluss des Metallsalzes

Zur Katalysatorpräparation wurden Platinnitrat, Platinethanolamin und Platinsulfit in Form von wässrigen Lösungen eingesetzt. Die Präparation erfolgte nach der Incipient Wetness Methode. Der Platin-Gehalt der Katalysatoren betrug jeweils 3 Ma.%. Alle Katalysatoren wurden vor dem Einbau in den Reaktor für 2 h bei  $500^\circ\text{C}$  im Luftstrom calciniert. Zur weiteren Aktivierung wurde dann *in situ* bei  $250^\circ\text{C}$  im Wasserstoffstrom reduziert.

In der APR-Reaktion zeigten alle betrachteten Katalysatoren nahezu gleiche Aktivitäten (Abbildung 4-9). Der maximale Umsatz unter den gewählten Bedingungen lag bei etwa 40 %, die Selektivität zu Wasserstoff betrug dabei 85 %.





**Abbildung 4-9** Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von der Art des verwendeten Platin-Salzes. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 6 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Eine Ausnahme bildete der Katalysator auf der Basis von *Hexachloroplatinsäure*. Hier lag die Selektivität zu Wasserstoff lediglich bei ca. 70 %. Dies kann beispielsweise durch die Anwesenheit von Chloridionen verursacht werden, die während der Zersetzung des Precursors frei werden (127). Die vollständige Zersetzung von Hexachloroplatinsäure in Luft findet erst ab einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  statt (127), in einer Wasserstoffatmosphäre dagegen bereits ab  $100^\circ\text{C}$ . Es ist außerdem bekannt, dass Chloridionen die Agglomeration von Platinpartikeln fördern (128). Möglicherweise blockieren sie auch die aktiven Zentren des Katalysators, an denen der Wasserstoff bevorzugt gebildet wird, analog zu selektiver Vergiftung von Pt-Katalysatoren durch Schwefel bei der Reformierung von Naphtha, wodurch unerwünschte Cracking-Reaktionen unterbunden werden (129).

Der Katalysator auf Basis von Platinsulfit zeigt eine wesentlich längere Induktionsphase als alle anderen Katalysatoren. Von Regalbuto *et al.* wurde der Einsatz von Platinsulfitsäure als Precursor zur Synthese von Oxid-geträgerten Platinkatalysatoren untersucht (122). Durch Charakterisierung der dort verwendeten Katalysatoren mittels EXAFS konnte gezeigt werden, dass eine 4-fach koordinierte Platinspezies vorlag, die jeweils zwei Platin-Sauerstoff- bzw. Platin-Schwefel-Bindungen enthielt.

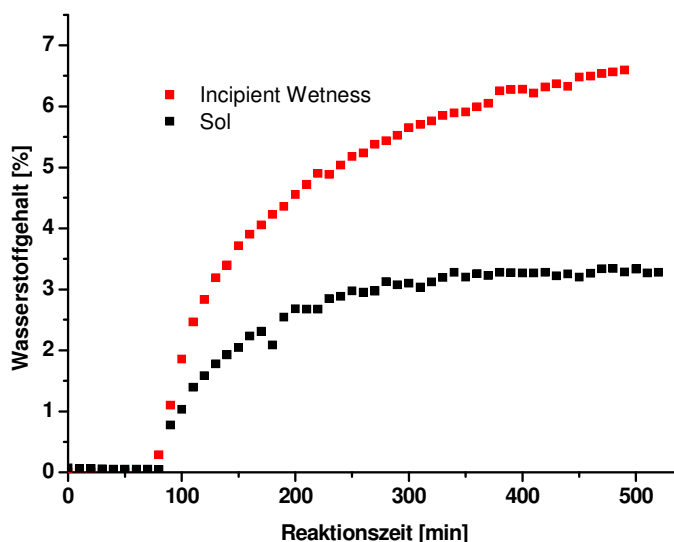
Durch XANES-Untersuchungen wurde die Oxidationsstufe des Platins ( $\text{Pt}^{2+}$ ) verifiziert. Die Katalysatoren dieser Studie wurden außerdem verschiedenen Temperaturbehandlungen unterzogen. Nach der Calcinierung der Katalysatoren bei  $300^\circ\text{C}$  wurde ein Bruch der Pt-S-Bindung und die Ausbildung neuer Pt-O-Bindungen beobachtet. Es konnte kein metallisches Platin nachgewiesen werden. Dieses wurde erst in einer anschließenden Reduktion bei  $500^\circ\text{C}$  gebildet. Allerdings wurde auch die erneute Ausbildung von Pt-S-

Bindungen beobachtet, was zeigt, dass schwefelhaltige Spezies auch nach der Calcinierung auf dem Katalysator zurückbleiben. Dieses Phänomen wurde bei allen eingesetzten oxidischen Trägern gefunden und wurde auf unterschiedliche Affinität der Materialien gegenüber der Bindung von Sulfat, einem möglichen Abbauprodukt der Platinsulfitsäure, zurückgeführt. Wurden die Katalysatoren direkt nach einer Reduktion bei 300°C im Wasserstoffstrom analysiert, konnte kein metallisches Platin nachgewiesen werden, allerdings blieben die Platin-Schwefel-Bindungen intakt.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist anzunehmen, dass die in hier eingesetzten Katalysatoren auf der Basis von Platinsulfit auch nach der beschriebenen Temperaturbehandlung Schwefel enthalten. Möglicherweise ist der Katalysator dadurch teilweise vergiftet, was zur beobachteten längeren Induktionsphase führt.

### 4.2.3 Einfluss der Präparationsmethode

Neben der Incipient Wetness Methode wurde auch die so genannte Sol-Methode zur Präparation von geträgerten Platinkatalysatoren herangezogen. Dabei wurde zunächst ein Platinkolloid erzeugt, welches dann auf dem Träger immobilisiert wird. Als Platinquelle diente in beiden Fällen Hexachloroplatinsäure-Dihydrat. Der über die Sol-Methode präparierte Katalysator zeigte eine deutlich geringere Aktivität (Umsatz an Glycerol 14 %) als der Vergleichskatalysator (Abbildung 4-10), mit dem ein Umsatz von 40 % erzielt wurde.



**Abbildung 4-10 Wasserstoffselektivitäten für unterschiedlich präparierte Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.**  
 Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt<sub>3</sub>/Puralox.,  
 m<sub>Kat</sub> = 300 mg, p = 20 bar, Trärgas: 6 l/h Argon, T = 250°C.

Auch hier spielt möglicherweise die partielle Katalysatorvergiftung durch Chloridionen eine wesentliche Rolle (siehe 4.2.3). So können Rückstände des bei der Sol-Methode benutzten THPC zur Bedeckung der Oberfläche des Aktivmetalls führen. Frühere Untersuchungen für

Goldkatalysatoren, die nach der gleichen Methode synthetisiert wurden, mittels Temperatur-programmierter Reduktion (TPR) haben gezeigt, dass das THPC erst oberhalb 300°C vollständig abgebaut wird (130).

Vergleicht man beide Katalysatoren hinsichtlich der Selektivität zu Wasserstoff, konnten mit dem Sol-Katalysator sowohl im stationären Zustand als auch bei gleichem Umsatz bessere Ergebnisse erzielt werden (Tabelle 4-8).

**Tabelle 4-8 Vergleich der Wasserstoffselektivitäten für unterschiedlich präparierte Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren (Pt-Gehalt 3 Ma.%).**

Katalysator	S (H <sub>2</sub> ) <sub>X=14%</sub> (%)	S (H <sub>2</sub> ) <sub>stationär</sub> (%)
Incipient Wetness	75	70
Sol	95	95

#### 4.2.4 Untersuchung der Struktursensitivität der APR-Reaktion

Eine Reaktion wird als struktursensitiv bezeichnet, wenn der Umsatz und/oder die Selektivität durch die Partikelgröße der Aktivkomponente und/oder deren Morphologie beeinflusst wird (131). Im Folgenden werden die Untersuchungen zur Variation der Partikelgröße der Platinkatalysatoren zusammengefasst.

##### 4.2.4.1 Einfluss Calcinierungstemperatur

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Größe der Metallpartikel eines Katalysators durch eine Temperaturbehandlung gezielt beeinflusst werden kann (132, 133). Das Sintern von Metallpartikeln kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einen gibt es den Prozess der Ostwald-Reifung. Hier basiert das Partikelwachstum ausschließlich auf der Wanderung von Partikeln auf der Trägeroberfläche. Dabei wachsen die großen Partikel auf Kosten der kleineren. Die Triebkraft dieses Prozesses liegt darin, dass kleine Metallpartikel aufgrund ihres Krümmungsradius' ein höheres chemisches Potenzial besitzen.

Um die Partikelgröße der Platinkatalysatoren zu variieren wurde der Ausgangskatalysator Pt<sub>3</sub>/Puralox bei verschiedenen Temperaturen im Luftstrom calciniert. Die Calcinierung erfolgte bei 260, 300, 400, 500 und 600°C. In allen Experimenten betrug die Aufheizrate 1 K/min und die Haltezeit 4 h. Die so erhaltenen Katalysatoren wurden mittels H<sub>2</sub>-Chemisorption charakterisiert (Tabelle 4-9). Die Dispersität und die Partikelgröße wurden über Gleichung 4-1 und Gleichung 4-2 aus der adsorbierten Wasserstoff-Menge berechnet:

Wird die Calcinierungstemperatur erhöht, steigt auch die Partikelgröße (Tabelle 4-9). Für Platinkatalysatoren wurde der Sintermechanismus unter anderem von Datye *et al.*

untersucht (133). Hier wurden zur Variation der Partikelgrößen eines Platinkatalysators verschiedene Temperaturbehandlungen durchgeführt. Es wurden Experimente bei 600 und 700°C unter reduzierenden ( $H_2$ ) und oxidierenden Bedingungen ( $O_2$ ) durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass unter Wasserstoff-Atmosphäre geringfügiges Partikelwachstum stattfindet (Ausgangskatalysator:  $d_p=2,4$  nm,  $D=47$  %; 600°C:  $d_p=3,5$  nm,  $D=32$  %; 700°C:  $d_p=4,5$  nm,  $D=25$  %). Allerdings konnte unter oxidierenden Bedingungen deutliches Partikelwachstum beobachtet werden (Ausgangskatalysator:  $d_p=2,4$  nm,  $D=47$  %; 600°C:  $d_p=14,6$  nm,  $D=8$  %; 700°C:  $d_p=31,1$  nm,  $D=4$  %). Es ist auch bekannt, dass die Anwesenheit von Sauerstoff das Sintern von Platinpartikel beschleunigt (133). Dieser Prozess beinhaltet die Bildung eines leicht flüchtigen, instabilen Oxides,  $PtO_2$ , welches den Transport des Platins zwischen den Partikeln entweder über die Gasphase oder durch Migration auf der Trägeroberfläche ermöglicht (100). Die Aktivierungsenergie für diesen Prozess liegt mit 175 kJ/mol deutlich niedriger als für die Oberflächenmigration eines Platin-Atoms (527 kJ/mol) (133). Dieser Vorgang wird besonders bei Temperaturen oberhalb von 350°C begünstigt (127).

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Arbeiten von Datye (133).

**Tabelle 4-9 Ergebnisse der Chemisorption für unterschiedlich calcinierte Pt-Katalysatoren (Pt-Gehalt 3 Ma.%).**

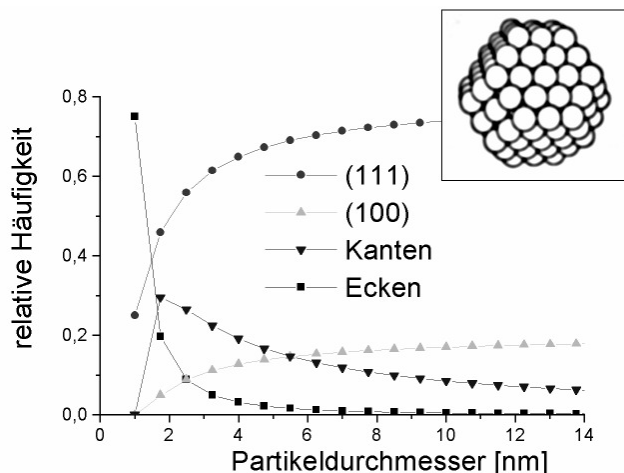
$T_{calc.}$ (°C)	$t$ (h)	$n(H_2)_{ads}$ ( $\mu$ mol/g)	Dispersität	Partikelgröße (nm)
260	4	54,1	0,70	1,6
400	4	47,1	0,61	1,8
600	4	27,8	0,36	3,1

Einen Überblick über die erzielten Wasserstoff-Selektivitäten gibt Tabelle 4-10. Alle Katalysatoren weisen im stationären Zustand in etwa die gleiche Aktivität auf, der Umsatz an Glycerol beträgt jeweils etwa 20 %. Wird allerdings die Wasserstoff-Selektivität betrachtet, werden Unterschiede deutlich. So zeigt der Katalysator, der bei 600 °C calciniert wurde, mit 96 % die höchste Selektivität zu Wasserstoff.

**Tabelle 4-10 Wasserstoffselektivitäten in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Reaktionsbedingungen:  $m_{Kat}$  = 300 mg, Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $T$  = 250°C,  $p$  = 20 bar, Trägergas: 6 l/h Argon.**

Calciniertemperatur (°C)	Wasserstoffselektivität (%) bei $X = 20$ %
260	78
300	85
400	84
500	87
600	96

Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in der unterschiedlichen Morphologie der Metallpartikel sein. Mit steigender Partikelgröße verringert sich die Anzahl der Ecken- und Kanten-Atome, die Zahl der Flächenatome steigt dagegen an (Abbildung 4-11). So liegt die Vermutung nahe, dass die Adsorption des Eduktes und die anschließende Spaltung der C-C-Bindung bevorzugt an Flächenplätzen stattfindet. Auch an den Ecken- und Kanten-Plätzen wird das Edukt adsorbiert. Dort scheint aber bevorzugt die C-O-Bindungsspaltung abzulaufen, was eine geringere Wasserstoffselektivität bei kleinerer Partikelgröße erklären würde.



**Abbildung 4-11 Verteilung der Adsorptionsplätze in Abhängigkeit von der Dispersität (134).**

Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass die Spaltung von C-C-Bindungen an den Pt(111)-Flächen schneller abläuft als die Spaltung von C-O-Bindungen (51).

Außerdem wurden unterschiedliche Adsorptionsenergien für H<sub>2</sub> an Ecken-, Flächen- und Kantenplätzen gefunden (135). Dadurch wird die Desorption des Produkts beeinflusst.

Aus den gewonnenen Daten kann daher abgeleitet werden, dass die APR-Reaktion im untersuchten Bereich struktursensitiv ist. Dieses Phänomen wurde auch für die Gasphasenreformierung des Glycerols zur Erzeugung von Synthesegas an Pt/C-Katalysatoren beobachtet. Dabei lag der Focus auf der Bildung von CO. Auch hier wurde für den Katalysator mit einer geringeren Dispersität (0,36 im Vergleich zu 0,53), also den größeren Partikeln, eine höhere TOF(CO) (102 min<sup>-1</sup> bzw. 67 min<sup>-1</sup>) erzielt.

Im Gegensatz dazu wurde für die APR-Reaktion von Ethylenglykol an Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keine Struktursensitivität beobachtet. Hier wurde trotz einer Verminderung der Platindispersität von 81 % auf 31 % eine ähnliche katalytische Aktivität und Selektivität zu Wasserstoff beobachtet.

#### 4.2.4.2 Einfluss Calcinierungsdauer

Auch über die Dauer der Calcinierung kann die Partikelgröße gesteuert werden (133). Datye *et al.* konnten allerdings zeigen, dass dieser Parameter für Platinkatalysatoren kaum Einfluss auf die Partikelgröße hat.

Um dies zu verifizieren, wurde die Calcinierung bei 260°C für 2 h und für 4 h durchgeführt. Die Ergebnisse der Wasserstoffchemisorption (Tabelle 4-11) zeigen, dass die verlängerte Calcinierung keinen Einfluss auf die Partikelgröße ausübt. In beiden Fällen beträgt die Partikelgröße etwa 1,7 nm. Im Fall des Katalysators, der für 2 h calciniert wurde, konnte die Partikelgröße von 1,7 nm auch durch TEM-Untersuchungen bestätigt werden

**Tabelle 4-11 Ergebnisse der H<sub>2</sub>-Chemisorption für unterschiedlich lange calcinierte Pt-Katalysatoren (Pt-Gehalt 3 Ma.%, Trägermaterial Puralox).**

T <sub>calc.</sub> (°C)	t (h)	n(H <sub>2</sub> ) <sub>ads</sub> (μmol/g)	Partikelgröße <sup>a)</sup> (nm)
260	2	51,4	1,7
260	4	54,1	1,6

a) bestimmt über H<sub>2</sub>-Chemisorption.

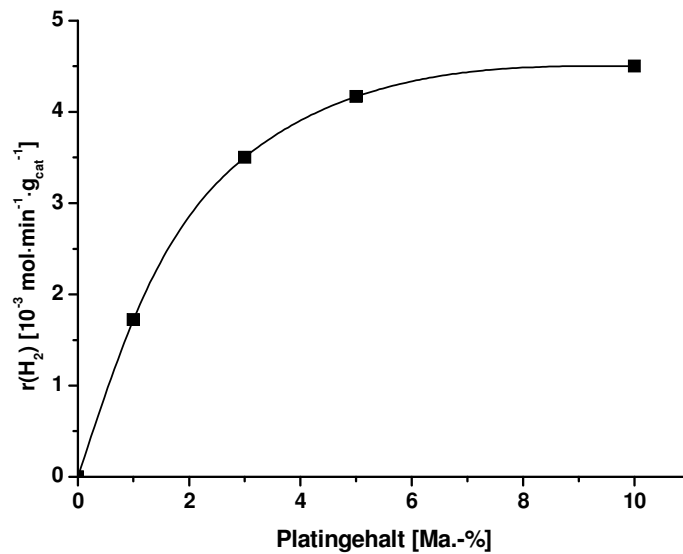
Die so behandelten Katalysatoren zeigten in der APR-Reaktion die gleichen katalytischen Eigenschaften.

#### 4.2.5 Variation der Metallbeladung

Da bereits gezeigt werden konnte, dass die APR-Reaktion struktursensitiv ist, wurden auch Untersuchungen zur Variation der Metallbeladung durchgeführt. Es ist bekannt, dass mit einem höheren Massenanteil an Aktivmetall oftmals auch eine Erhöhung der Partikelgröße einhergeht (136).

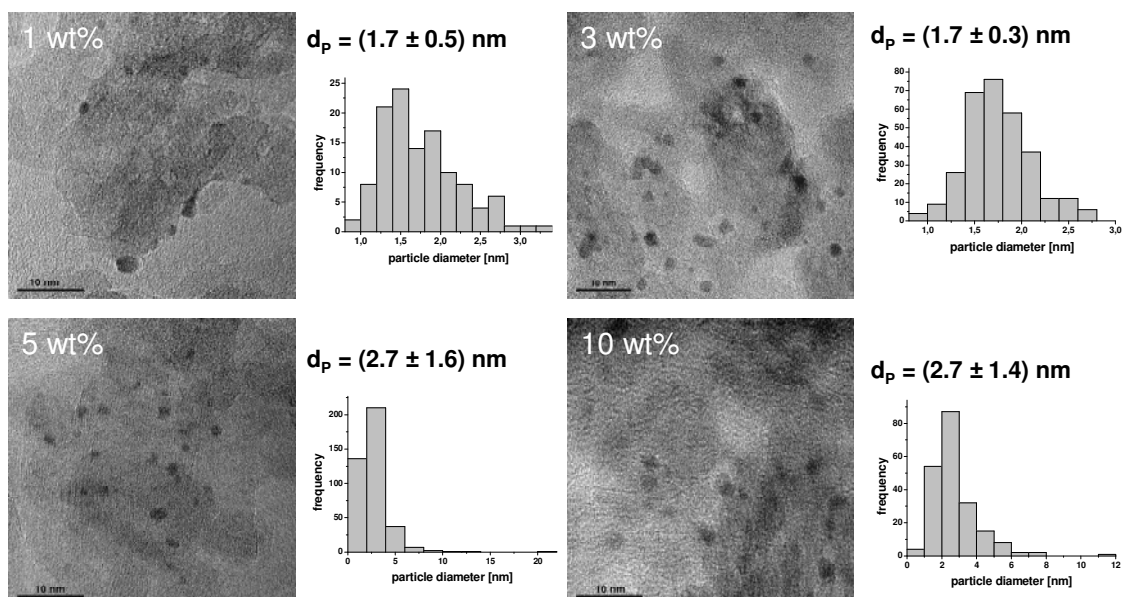
Um den Einfluss des Metall-Gehaltes zu untersuchen, wurden Pt-Katalysatoren mit verschiedenen Beladungen (1, 3, 5 und 10 Ma.%) hergestellt. Alle Katalysatoren wurden nach der Incipient Wetness Methode mit Tetramminplatin(II)-nitrat als Precursor präpariert. Um eine gleich bleibende LHSV zu gewährleisten, wurde in allen Experimenten die gleiche Katalysatormasse (jeweils 300 mg) eingesetzt.

Die höchste Wasserstoffproduktionsrate bezogen auf die Katalysatormasse wurde für den Katalysator mit der höchsten Beladung beobachtet (Abbildung 4-12). Die Partikelgrößen der Katalysatoren mit einem Platingehalt von 1 und 3 Ma.% betragen ca. 1,7 nm, die Katalysatoren mit einem höheren Platingehalt weisen dagegen Partikelgrößen von durchschnittlich 2,7 nm auf.



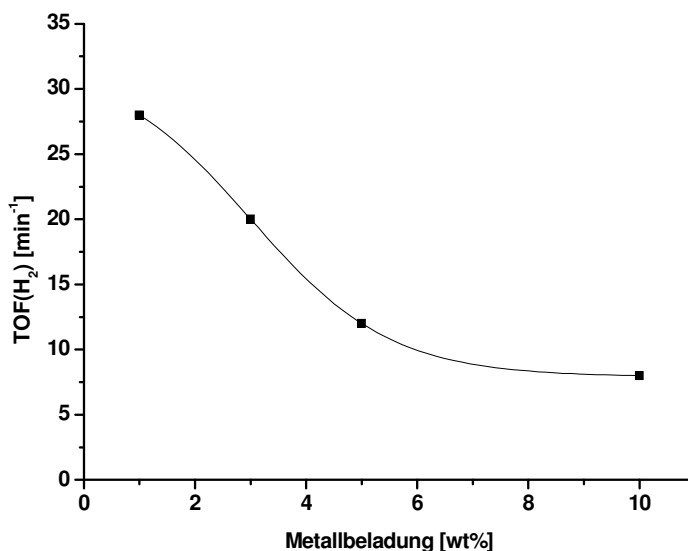
**Abbildung 4-12** Bildungsgeschwindigkeit für Wasserstoff an Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Allerdings wurden bei diesen Katalysatoren auch Agglomerate mit Durchmessern von deutlich über 10 nm gefunden (Abbildung 4-13). Dies belegt, dass sich bei Katalysatoren, die nach der Incipient Wetness Methode präpariert wurden, mit zunehmendem Metallgehalt größere Partikel bilden (136).



**Abbildung 4-13** TEM-Bilder und Partikelgrößenverteilung für Pt/Puralox-Katalysatoren mit unterschiedlichem Metallgehalt (1, 3, 5, 10 Ma.%).

Berechnet man die Dispersität der Katalysatoren unter Annahme des Zwiebelschalenmodells (137), erhält man für Pt\_1/Puralox.IW und Pt\_3/Puralox.IW jeweils einen Wert von 62 %, für die anderen beiden Katalysatoren dagegen nur einen Wert von 46 %. Die dazugehörigen TOF-Werte sind in Abbildung 4-14 dargestellt.



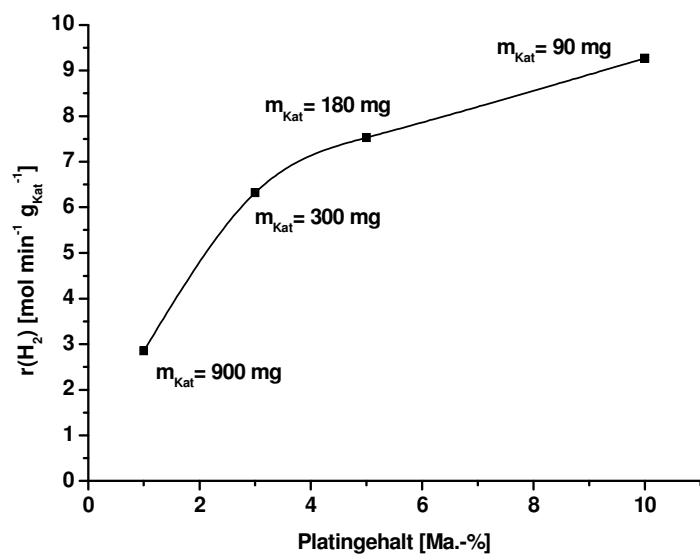
**Abbildung 4-14** TOF(H<sub>2</sub>) für Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Trotz vergleichbarer Dispersität wurde mit Pt\_3/Puralox.IW eine um 30 % geringere TOF(H<sub>2</sub>) erzielt als mit Pt\_1/Puralox.IW. Die Werte für Pt\_5/Puralox.IW und Pt\_10/Puralox.IW waren dagegen annähernd gleich. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass neben der Dispersität auch andere Faktoren, wie beispielsweise Stofftransporteinflüsse, die Bildung von Wasserstoff unter den gewählten Reaktionsbedingungen beeinflussen.

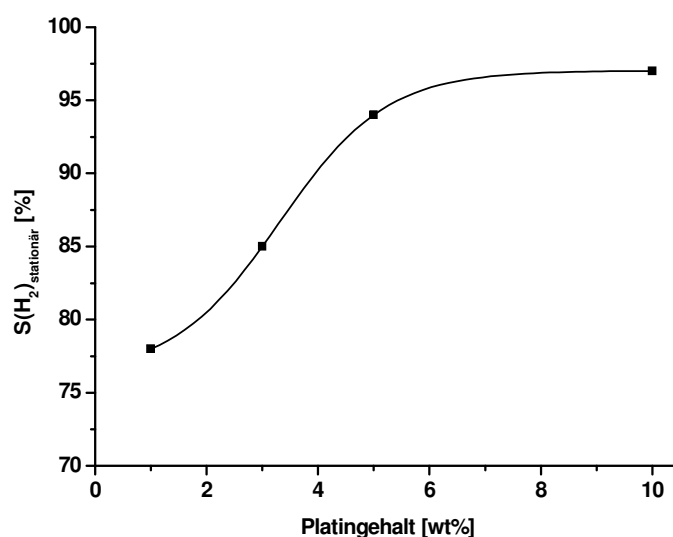
Außerdem wurde die Katalysatormasse bei unterschiedlicher Platinbeladung variiert, so dass in jedem Versuch die gleiche Menge an Aktivmetall (9 mg) zum Einsatz kam.

Abbildung 4-15 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe. Die Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von Wasserstoff bezogen auf die Katalysatormasse nimmt mit steigender Pt-Beladung zu. Betrachtet man die Selektivitäten der Katalysatoren zu Wasserstoff im stationären Zustand, zeigt sich, dass auch diese mit steigender Beladung von etwa 80 % auf 97 % zunimmt (Abbildung 4-15, B). Vergleicht man die Selektivitäten bei einem Glycerolumsatz von 20 %, kann keine Korrelation mit dem Metallgehalt beobachtet werden (Tabelle 4-12).





(A)



(B)

Abbildung 4-15 Abhängigkeit der H<sub>2</sub>-Bildungsgeschwindigkeit (A) und der Selektivität zu Wasserstoff (B) für Pt-Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), T = 250°C, p = 20 bar, Trägergas: 6 l/h Argon.

Tabelle 4-12 Selektivitäten zu Wasserstoff für Pt-Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung bei gleichem Umsatz (20 %).

Katalysator	S <sub>H<sub>2</sub></sub> (X = 20 %)
	(%)
Pt_1/Puralox.IW	82
Pt_3/Puralox.IW	95
Pt_5/Puralox.IW	82
Pt_10/Puralox.IW	99

Da in allen Experimenten ein konstanter Eduktvolumenstrom von 0,5 ml/min eingestellt wurde und die Katalysatormasse mit steigender Metallbeladung sinkt, wurde dadurch die Verweilzeit  $\tau$  verringert. Diese ergibt sich nach Gleichung 4-6 aus dem Quotienten von Reaktionsvolumen und Volumenstrom des Edukts.

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}}$$

**Gleichung 4-6**

Daraus erhält man die in Tabelle 4-13 zusammengefassten Verweilzeiten.

**Tabelle 4-13 Verweilzeiten für die APR-Reaktion mit Pt-Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung.**

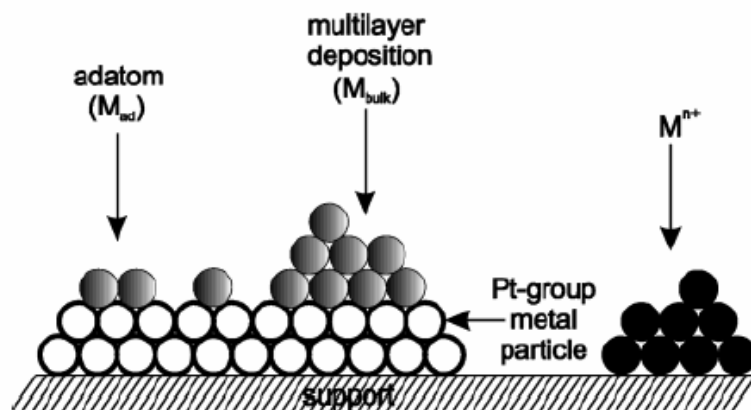
Katalysator	Verweilzeit (s)
Pt_1/Puralox.IW	252
Pt_3/Puralox.IW	84
Pt_5/Puralox.IW	50
Pt_10/Puralox.IW	25

Somit kann durch eine längere Verweilzeit die Wasserstoffausbeute nicht erhöht werden. Bei längerem Kontakt zwischen Katalysator und Reaktionsgemisch kann es aufgrund von Folgereaktionen wie Hydrierungen oder Fischer-Tropsch-Reaktionen zum Verbrauch von Wasserstoff kommen.

### 4.3 Bimetallische Platin-Zinn-Katalysatoren

Für die APR-Reaktion mit Ethylenglykol zeigten bimetallische Ni-Sn-Katalysatoren eine höhere Aktivität als der monometallische Nickelkatalysator.

Die Präparation bimetallischer Katalysatoren kann durch simultanes Auffällen beider Metalle auf den Träger erfolgen (138). Meist wird jedoch eine andere Methode genutzt, in der die Promotoren auf den zuvor präparierten Edelmetallkatalysators aufgebracht werden. Während dieses Vorgangs kann sich das Zweitmetall auf verschiedene Weise auf der Oberfläche anlagern (Abbildung 4-16) (139). Es können dabei zum Beispiel einzelne Atome, so genannte Adatome, oder größere Agglomerate des Promotors auf der Oberfläche des Hauptmetalls abgelagert werden. Außerdem können sich direkt auf der Trägeroberfläche Partikel bilden, die nur das Zweitmetall enthalten. Diese zeigen sich gegenüber Sauerstoff meist als wenig resistent und können daher leicht oxidiert oder zersetzt werden. Außerdem kann es zur Ausbildung von Legierungen kommen, die dann die eigentliche aktive Phase bilden (139).



**Abbildung 4-16** Mögliche Arten der Ablagerung eines Zweitmetalls auf Platin-Katalysatoren (grau = Promotor; weiß = Platin; schwarz: Partikel, die nur aus Zweitmetall bestehen) (139).

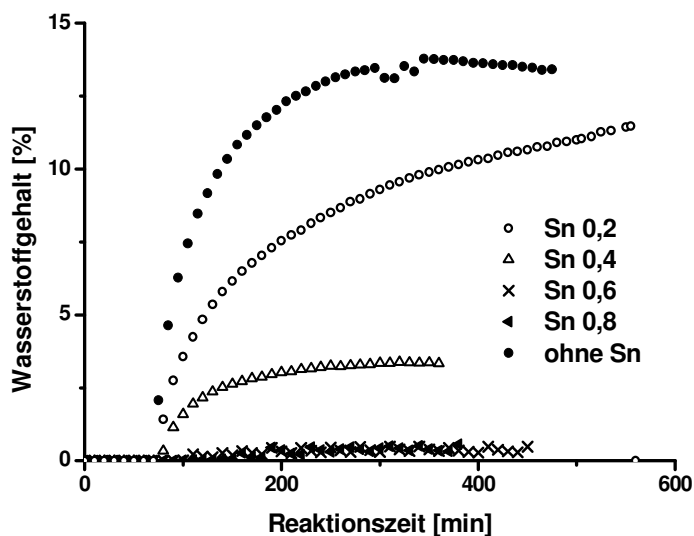
Durch verschiedene Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass der Promotor nur die Eigenschaften des Platins in der direkten Umgebung beeinflusst (140), was als Ligandeneffekt bezeichnet wird (141). Hierdurch wird in diesem Fall besonders das Selektivitätsverhalten des Katalysators verändert. Studien haben ergeben, dass für die Dehydrierung eines Alkohols an bimetallicen Katalysatoren auch der Ensemble-Effekt eine wichtige Rolle spielt. Das bedeutet, dass für eine bestimmte Oberflächenreaktion, hier die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, ein Ensemble mehrerer gleichartiger Oberflächenatome benötigt wird (141). Ohne den Promotor, der einen Teil der aktiven Metalloberfläche bedeckt, stehen größere Ensembles des Metalls zur Verfügung, was zu verstärkter Nebenproduktbildung führen kann (142).

Um den Einfluss von Zinn auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten von Platinkatalysatoren in der APR-Reaktion mit Glycerol zu untersuchen, wurden, ausgehend von Pt<sub>3</sub>/Puralox, Platin-Zinn-Katalysatoren mit verschiedenen Anteilen an Zinn nach der Incipient Wetness Methode präpariert (Tabelle 4-14).

**Tabelle 4-14** Zinngehalte der präparierten Katalysatoren.

Bezeichnung	m (Tributylzinnacetat) (mg)	Massenanteil Sn (%)	Molenbruch Sn
Sn <sub>0</sub>	0	0	0
Sn <sub>0.2</sub>	13,4	0,46	0,2
Sn <sub>0.4</sub>	35,8	1,22	0,4
Sn <sub>0.6</sub>	80,5	2,74	0,6
Sn <sub>0.8</sub>	214,7	7,30	0,8

Als Ausgangsmaterial diente dabei der unbehandelte Platinkatalysator. Zur Imprägnierung wurde jeweils eine ethanolische Tributylzinnacetat-Lösung verwendet. Für Sn<sub>0</sub> wurde der Platinkatalysator zum Vergleich mit reinem Ethanol behandelt. Die Nachbehandlung aller Katalysatoren erfolgte wie unter 3.2 beschrieben.



**Abbildung 4-17 Einfluss von Zinn auf die Aktivität von Pt-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen:**  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ , Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 6 l/h Argon.

Die Ergebnisse der Experimente sind in Abbildung 4-17 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass die Aktivität der Katalysatoren mit steigendem Zinn-Gehalt sinkt. Dagegen ist die Selektivität zu Wasserstoff mit ca. 65 % für alle Katalysatoren annähernd gleich. Dieser Trend konnte bereits in Vorversuchen mit  $\text{Pt}_{0.5}/\text{Sn}_{0.4}/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pt}_{0.5}/\text{Sn}_{0.4}/\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet werden (143).

Vergleicht man das Pt-Sn-System mit dem bereits von Shabaker *et al.* (61) untersuchten Ni-Sn-System, kann festgestellt werden, dass die Aktivität des Ausgangskatalysators im Falle von Pt-Sn herabgesetzt und für Ni-Sn erhöht wird.

Im System Nickel-Zinn wurde beobachtet, dass das Zinn in Form einer Legierung  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  vorliegt (61). Diese befindet sich auf der Oberfläche eines Nickel-Kerns. Weiterhin wird vermutet, dass das Zinn selektiv Kantenplätze oder Defektstellen der Nickel-Struktur besetzt. Dadurch wird die Spaltung von C-O-Bindungen unterbunden, was zu einer höheren Wasserstoffselektivität führt (61).

Anders verhält es sich dagegen für das System Pt-Sn. Aus früheren Arbeiten (144) ist bekannt, dass in den Platin-Zinn-Katalysatoren ebenfalls verschiedene Legierungen vorliegen. So weisen die Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie auf das Vorhandensein von  $\text{PtSn}$ - und  $\text{Pt}_2\text{Sn}$ -Ensembles hin. Weiterhin wurde beobachtet, dass in den bimetallicen Katalysatoren vermehrt  $\text{Sn(II)}$ - und  $\text{Sn(IV)}$ - Spezies auftreten. Neben den geometrischen Einflüssen können auch elektronische Eigenschaften für die veränderten Eigenschaften verantwortlich sein. Dazu müssen zunächst die Elektronegativitäten der einzelnen Elemente betrachtet werden (Tabelle 4-15).

Tabelle 4-15 Elektronegativitäten nach Allred und Rochow (145).

Metall	Elektronegativität
Platin	1,4
Zinn	1,7
Nickel	1,8

Im Gegensatz zu Nickel besitzt Platin eine geringere Elektronegativität als Zinn. Durch die Legierungsbildung wird die Elektronendichte am Platin erhöht, da Elektronen aus dem s-Niveau des Sn(0) auf Pt(0) übergehen. Insgesamt führen die Veränderungen in der Geometrie und in den elektronischen Eigenschaften der Pt-Ensembles zu einer verminderten Aktivität bezüglich der C-C-Bindungsspaltung (50).

## 4.4 Veränderung der Reaktionsbedingungen

### 4.4.1 Variation der Eduktkonzentration

Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens spielt die Konzentration der Eduktlösung eine wichtige Rolle, könnte doch bei Erhöhung der Konzentration die Raum-Zeit-Ausbeute gesteigert werden. Daher wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Konzentration der eingesetzten Glycerol-Lösung im Bereich zwischen 10 und 40 Ma.% variiert wurde. Dabei sollte auch untersucht werden, inwiefern sich dieser Parameter speziell auf die Selektivität zu Wasserstoff ausübt, da beispielsweise für Glukose vermehrt Nebenreaktionen in der Flüssigphase auftraten, die die Wasserstoffausbeute minimieren (47). Die erhaltenen Wasserstoffproduktionsraten sind in Abbildung 4-18 dargestellt.

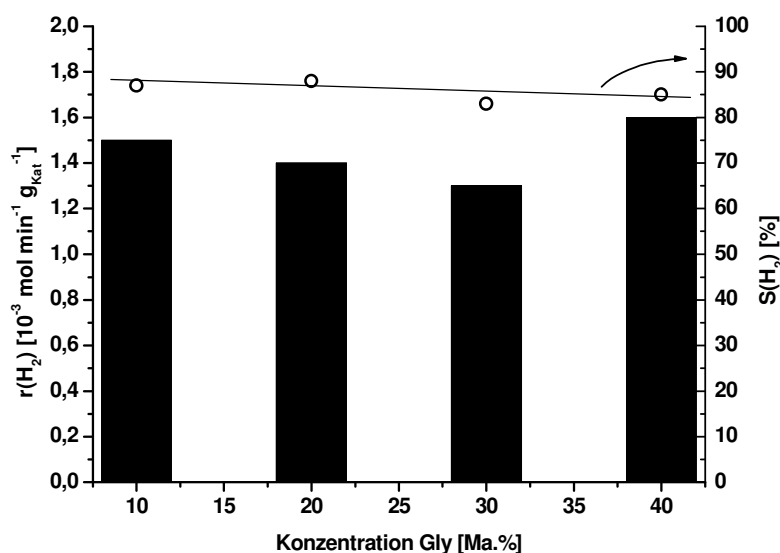
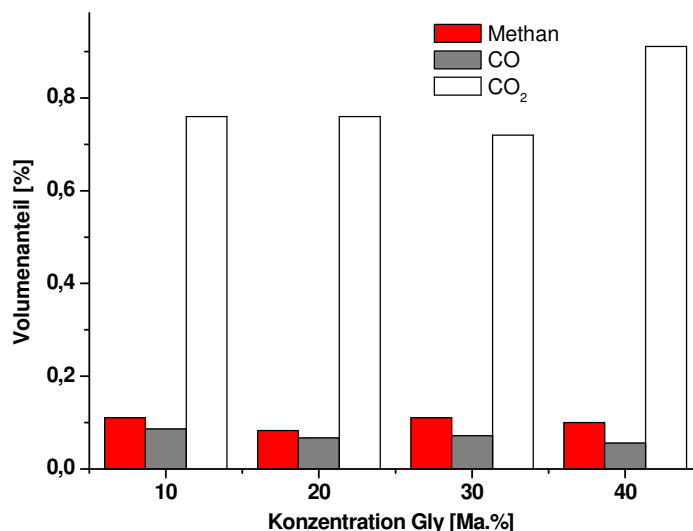


Abbildung 4-18 Abhängigkeit der Wasserstoffbildungsgeschwindigkeit und –selektivität von der Glycerolkonzentration. Reaktionsbedingungen: Eduktvolumenstrom 0,5 ml/min, Katalysator Pt\_3/Puralox.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Es zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von Wasserstoff unter den gewählten Bedingungen nahezu unabhängig von der Glycerolkonzentration ist. Damit spielt auch, im Gegensatz zur Dampfreformierung, das molare Verhältnis von Wasser zu Glycerol keine Rolle. Dies wird auch in der Zusammensetzung der restlichen Produktgasmischung deutlich (Abbildung 4-19).



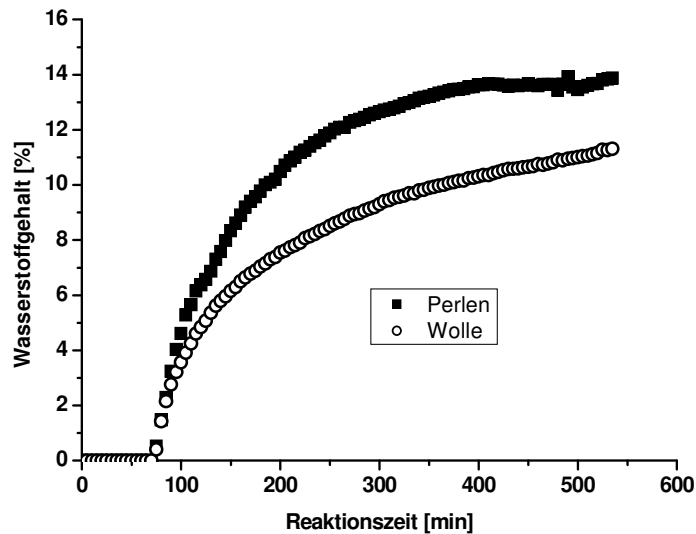
**Abbildung 4-19** Volumenanteile für die gasförmigen Nebenprodukte in Abhängigkeit von der Glycerolkonzentration. Reaktionsbedingungen: Eduktvolumenstrom 0,5 ml/min, Katalysator Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Der Volumenanteil von CO und CO<sub>2</sub> ist in allen Versuchen etwa gleich, ebenso das molare Verhältnis der beiden Gase zueinander. Damit wirkt sich die veränderte Wasserkonzentration auch nicht auf die Lage des Gleichgewichts der Wasser-Gas-Shift-Reaktion aus. Dies liegt daran, dass Wasser ohnehin im Überschuss vorliegt.

### 4.4.2 Füllmaterialien

Es wurden unterschiedliche Füllmaterialien für den Reaktor getestet. Füllmaterialien sind nötig, um den Druckverlust im Reaktor zu minimieren und den Katalysator mittig im Reaktor zu platzieren. Es wurden Glaswolle und Glasperlen verwendet. Die Versuchsergebnisse zeigt Abbildung 4-20.

Die Experimente mit Glasperlen als Füllmaterial lieferten eine höhere Ausbeute an Wasserstoff, da der Umsatz mit 68 % höher war als in den Versuchen mit Glaswolle (56%). Die Selektivität zu Wasserstoff blieb dagegen mit etwa 84 % unverändert.



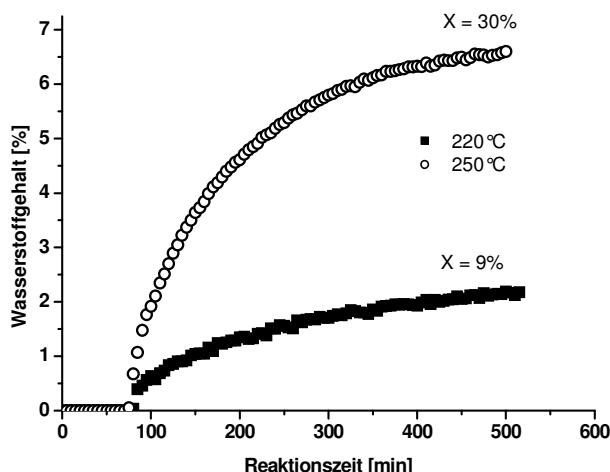
**Abbildung 4-20** Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von unterschiedlichen Füllmaterialien. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 6 l/h Argon.

Die Ursache für die höhere Aktivität liegt möglicherweise darin, dass durch die Glasperlen eine weniger dichte Schüttung entsteht, wodurch der Druckverlust vermindert wird. Der Druckverlust über die Schüttung betrug in den Experimenten mit Glasperlen weniger als 1 bar. Im Gegensatz dazu wurden mit Glaswolle bis zu 2 bar Druckunterschied gemessen. Dadurch kann zum Beispiel die Katalysatorbenetzung, welche ein wichtiger Faktor bei gas/flüssig/fest-Reaktionen darstellt, verändert werden (146). Blindumsätze wurden mit keinem der beiden Materialien beobachtet. In allen weiteren Experimenten wurden daher Glasperlen als Füllmaterial für den Reaktor benutzt.

#### 4.4.3 Temperatur

Der Einfluss der Temperatur wurde an Pt<sub>5</sub>/Puralox.IW untersucht. Dazu wurden Experimente bei 220 und 250°C durchgeführt.

Wie zu erwarten stieg die Aktivität des Katalysators mit zunehmender Temperatur an (Abbildung 4-21). Bei einer Reaktionstemperatur von 250°C betrug der Umsatz im stationären Zustand 30 %, bei 220°C dagegen nur 9 %. Die Selektivität zu Wasserstoff änderte sich dagegen nicht (85 %). Somit kann bei höheren Temperaturen die Ausbeute an Wasserstoff deutlich gesteigert werden.



**Abbildung 4-21** Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von der Temperatur. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt<sub>5</sub>/Puralox.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 6 l/h Argon.

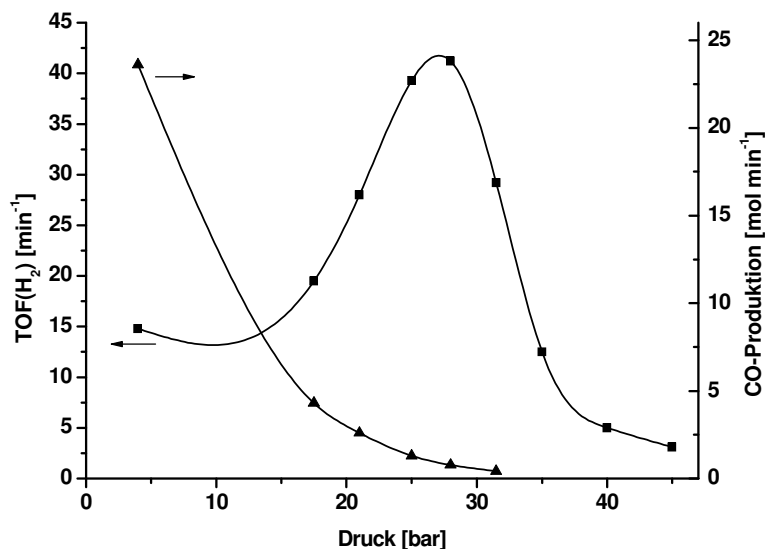
#### 4.4.4 Druck

Bei der der APR-Reaktion entstehen aus einer flüssigen Eduktlösung hauptsächlich gasförmige Produkte, nämlich Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan. Da die flüssige Produktlösung zwischen der Katalysatorschüttung und dem Trägergas, welches erst im Separator eingeleitet wird (siehe Abbildung 3-2), als Sperrschicht fungiert, werden die entstehenden Gasblasen nicht durch das Trägergas verdünnt (48). (Die Löslichkeit der Produkte in Wasser kann vernachlässigt werden (48).) Es handelt sich also um eine reaktion mit Volumenvergrößerung. Daher sollte für die APR-Reaktion mit Glycerol auch der Einfluss des Gesamtdruckes im Reaktor auf die Produktbildung untersucht werden. Dazu wurden Reaktionen bei 250 °C in einem Druckbereich zwischen 4 bar und 31 bar durchgeführt. Die erzielten *turn over frequencies* (TOF) für Wasserstoff sind in Abbildung 4-22 dargestellt.

Daraus geht hervor, dass die Ausbeute an Wasserstoff im Bereich zwischen 4 und 28 bar zunimmt und danach rapide abfällt. Die Beobachtungen für Drücke oberhalb von 28 bar sind konsistent mit den Arbeiten von Dumesic *et al.* für die APR-Reaktion mit Ethylenglykol (48). Dort führte die Erhöhung des Gesamtdruckes ebenfalls zu einer Inhibierung der Wasserstoffproduktion. Als Ursache hierfür wurde die Blockierung von Aktivzentren durch adsorbierte Produkte, z. B. Wasserstoff oder CO, vermutet.

Betrachtet man die CO-Produktion bei verschiedenen Drücken, zeigt sich, dass diese unter den gewählten Bedingungen mit steigendem Druck abnimmt (Abbildung 4-22).





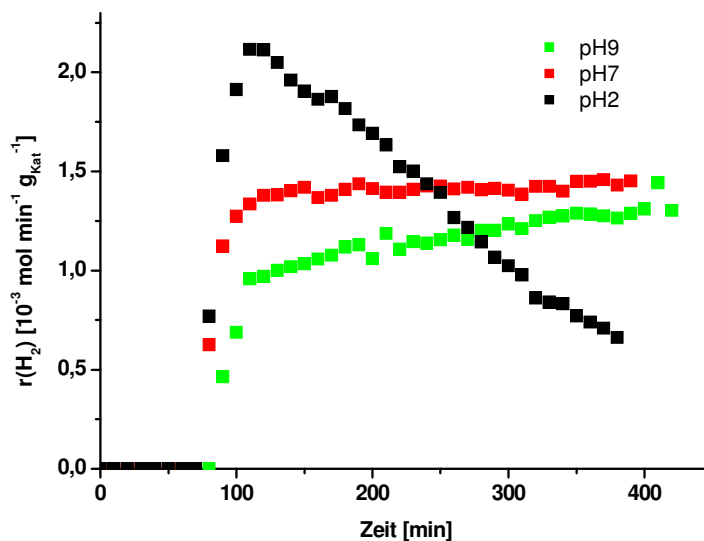
**Abbildung 4-22** Abhängigkeit der TOF(H<sub>2</sub>) und der CO-Entwicklung vom Druck. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW, m<sub>Kat</sub> = 300 mg, T = 250°C, Trägergas: 20 l/h Argon.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Arbeiten von Davda und Dumesic, die für die APR-Reaktion mit Ethylenglykol einen Anstieg der CO-Konzentration mit zunehmendem Gesamtdruck beobachten konnten (53). Allerdings wird im vorliegenden Fall durch die Druckerhöhung auch mehr Wasserstoff gebildet. Dies führt zu einer Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes, was nach Gleichung 1-3 einer Verminderung des CO-Partialdruckes nach sich zieht. Möglicherweise spielen auch Adsorptionsphänomene eine Rolle. Unter erhöhtem Druck wird eine stärkere CO-Adsorption vermutet (48). Dadurch wird die Verweilzeit des CO am Katalysator erhöht, was Folgereaktionen zu CO<sub>2</sub> begünstigt.

#### 4.4.5 pH-Wert

In Arbeiten von Dumesic *et al.* mit Ethylenglykol als Edukt für die APR-Reaktion wurde beschrieben, dass die Selektivität zu Wasserstoff durch den pH-Wert der Eduktlösung gesteuert werden kann (65). Dabei wurde beobachtet, dass mit einer Absenkung des pH-Wertes eine Verminderung der Wasserstoffselektivität einhergeht. Dafür steigt die Selektivität zu Alkanen.

Um diesen Einfluss für Glycerol als Edukt zu erforschen, wurden Experimente bei unterschiedlichen pH-Werten im Bereich zwischen 2 und 9 durchgeführt. Die Bildungsgeschwindigkeiten für Wasserstoff unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen zeigt Abbildung 4-23.

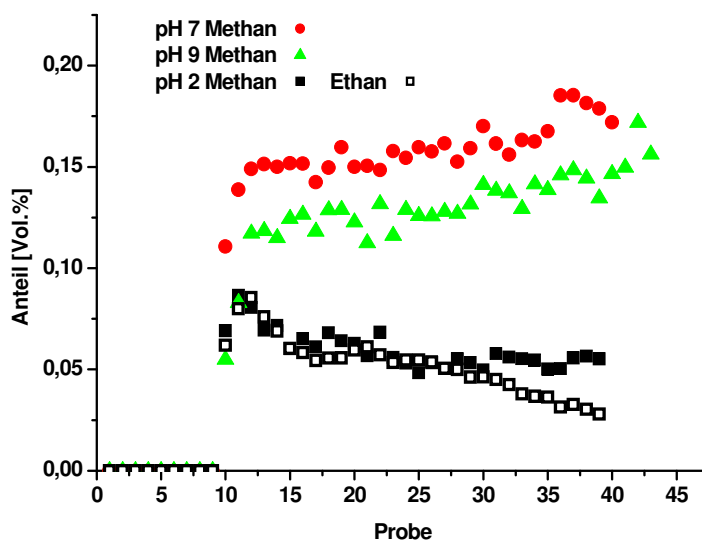


**Abbildung 4-23** Bildungsgeschwindigkeit für Wasserstoff für die APR-Reaktion mit Glycerol bei verschiedenen pH-Werten. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt\_3/Puralox.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ , Trärgas: 20 l/h Argon.

Daraus wird ersichtlich, dass bei einem pH-Wert von 2 die Wasserstoffbildung zunächst ein Maximum erreicht, allerdings ist eine rasche Abnahme mit der Zeit zu beobachten. Wie aus dem für die APR-Reaktion postulierten Mechanismus hervorgeht (siehe 1.3.1.1, Abbildung 1-2), finden unter sauren Bedingungen vermehrt Nebenreaktionen, wie Dehydratisierung oder Dehydrierung, statt. Diese Zwischenstufen können dann unter Verbrauch von Wasserstoff hydriert werden.

Außerdem kann der Katalysator durch Ablagerungen von Intermediaten deaktiviert werden. Bei den höheren pH-Werten (7 und 9) wird nach einer Reaktionszeit von ca. 2 h ein stationärer Zustand erreicht, in dem die Bildungsgeschwindigkeit für Wasserstoff konstant bleibt.

Betrachtet man die Selektivität zu Alkanen (Abbildung 4-24) zeigt sich, dass bei einem pH-Wert von 7 oder 9 hauptsächlich Methan gebildet wurde. Bei einem pH-Wert von 2 werden in gleichem Maße Methan und Ethan gebildet. Dies liegt ebenfalls im Mechanismus der APR-Reaktion begründet. Im sauren Milieu finden, wie bereits beschrieben, verstärkt Nebenreaktionen in der Flüssigphase statt, welche über intermediär gebildete organische Säuren oder Alkohole zu Alkanen führen.



**Abbildung 4-24** Selektivitäten für die Bildung von Alkanen für die APR-Reaktion mit Glycerol bei verschiedenen pH-Werten. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ , Trägergas: 20 l/h Argon.

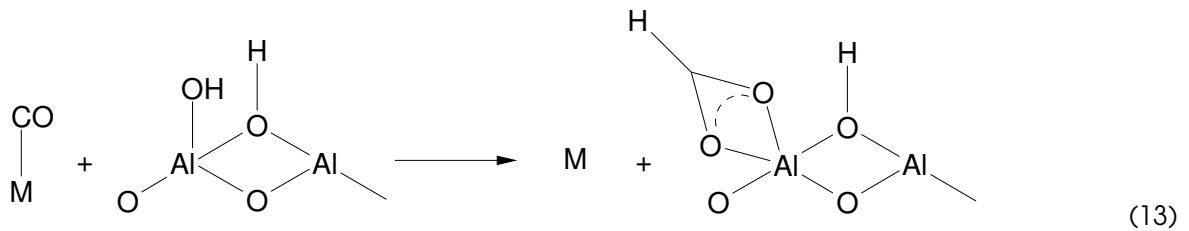
Dabei spielen besonders Dehydrierungs- und Hydrierungssequenzen eine wichtige Rolle. Hierbei wird Wasserstoff verbraucht, was sich auch in der Selektivität zu Wasserstoff widerspiegelt (Tabelle 4-16).

**Tabelle 4-16** Selektivitäten und TOFs für die Bildung von H<sub>2</sub> für die APR-Reaktion mit Glycerol bei verschiedenen pH-Werten. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ , Trägergas: 20 l/h Argon.

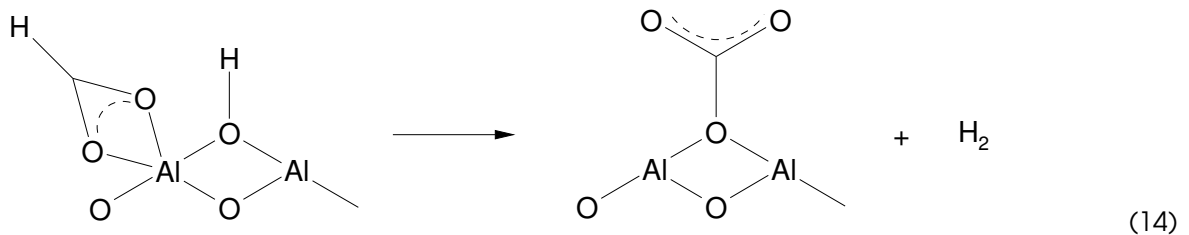
pH-Wert	CO <sub>2</sub> /CO (mol/mol)	TOF (H <sub>2</sub> ) (min <sup>-1</sup> )	S (H <sub>2</sub> ) (%)
2	12,5	25 <sup>a</sup>	80
7	5,1	17	98
9	4,7	16	92

a) Maximalwert

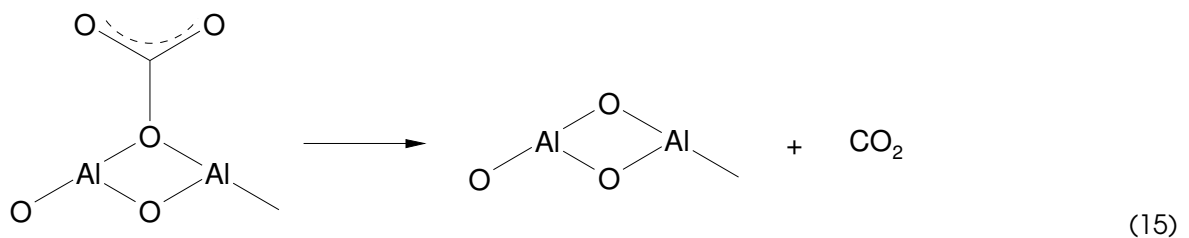
Das Verhältnis von CO<sub>2</sub> zu CO nimmt mit steigendem pH-Wert ab. Das bedeutet, dass sich das Gleichgewicht der Wasser-Gas-Shift-Reaktion auf die Seite der Edukte verschiebt. Der Mechanismus der Reaktion an Pt/Aluminiumoxid-Katalysatoren wurde von Grenoble *et al.* postuliert (147). Aluminiumoxid allein zeigte nur geringe WGS-Aktivität, so dass ein Zusammenwirken von Edelmetall und Träger angenommen wurde. An der Metalloberfläche M wird das CO adsorbiert. Durch Wechselwirkungen mit benachbarten OH-Gruppen des Trägers bilden sich Formiatspezies (13).



Die Reaktion mit weiteren OH-Gruppen führt zur Bildung von Wasserstoff und an der Trägoberfläche adsorbierten Carbonaten (14).



Diese werden dann zu  $\text{CO}_2$  zersetzt (15), ein Prozess, der durch einen niedrigen pH-Wert begünstigt wird.

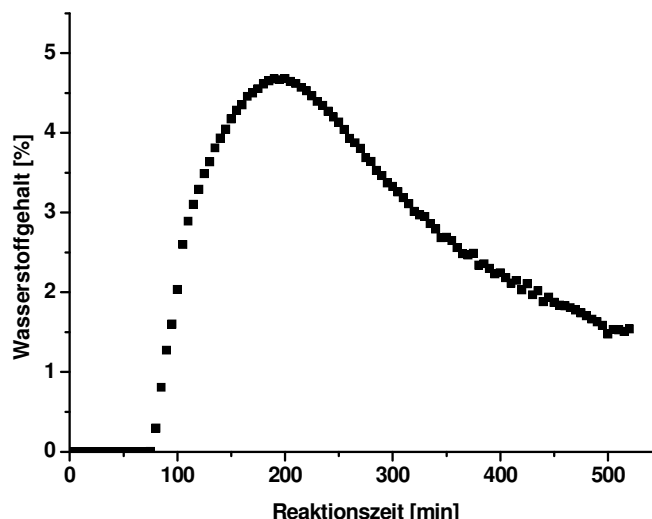


## 4.5 Variation der Edukte

### 4.5.1 Rohglycerin

Das bei der Herstellung von Biodiesel anfallende Glycerin enthält Verunreinigungen, die durch diverse Aufreinigungsschritte entfernt werden müssen, um das Produkt für technische Anwendungen nutzbar zu machen (148). Daher sollte untersucht werden, ob auch Rohglycerin direkt für die APR-Reaktion eingesetzt werden kann. Hierzu wurde Rohglycerin der Fa. Campa Biodiesel verwendet. Der Glycerolanteil betrug 85 Ma.%. Weitere Bestandteile in Rohglycerin, welches aus Rapsöl hergestellt wird, sind nicht umgesetzte Fette (bis zu 10 Ma.%) sowie Natrium in Form von NaCl (1 Ma.%) (149). Daneben werden auch Spuren von Phosphor (60 ppm) oder Schwefel (21 ppm) gefunden.

Unter den gewählten Bedingungen konnte ein maximaler Umsatz an Glycerol von 47 % erreicht werden. Allerdings sank die Aktivität des Katalysators mit zunehmender Reaktionsdauer (Abbildung 4-25).



**Abbildung 4-25** Wasserstoffentwicklung für die APR-Reaktion mit Rohglycerin. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Rohglycerin in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt\_3/Puralox.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 6 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Nach einer Reaktionszeit von 7 h wurde nur noch ein Umsatz von etwa 15 % beobachtet. Diese Deaktivierung des Katalysators ist möglicherweise auf die Verunreinigungen im Rohglycerin zurückzuführen. Diese können die Aktivzentren des Katalysators blockieren.

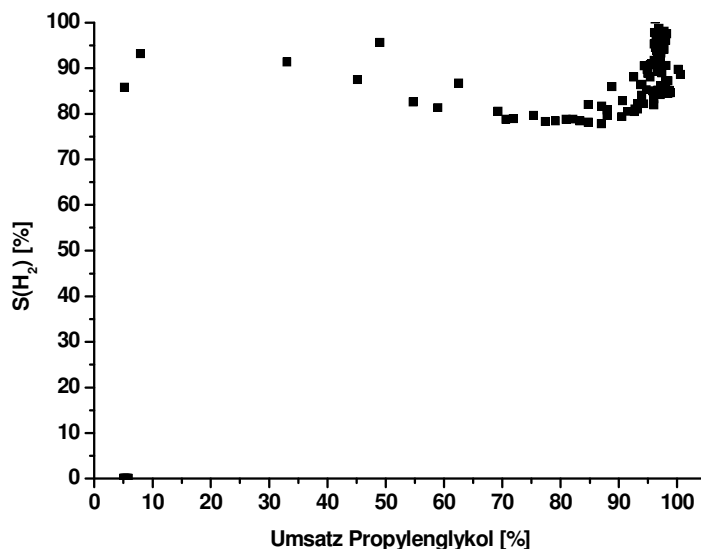
Die Selektivität zu Wasserstoff betrug bei maximalem Umsatz 70 % und stieg mit sinkendem Umsatz auf über 90 % an.

Trotz der beobachteten Deaktivierung bietet Rohglycerin ein erhebliches Potential als Edukt für die APR-Reaktion. Zur Erhöhung der Standzeit müssen allerdings noch Optimierungen des Katalysatordesigns und der Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, um die Vergiftungsanfälligkeit des Katalysators zu vermindern. So könnte beispielsweise mehrere Reaktoren parallel geschaltet werden, um sequentiell Reaktions- und Regenerationszyklen zu durchlaufen. Die Katalysatorregeneration könnte durch oxidative und/oder reduktive Behandlung erfolgen.

#### 4.5.2 Propylenglykol

Um tiefere Einblicke in den Mechanismus der Reformierung des Glycerols zu gewinnen, wurde das Experiment mit dem Glycerol-analogen, weniger sauerstoffhaltigen Propylenglykol durchgeführt.

Unter den gewählten Bedingungen zeigte der verwendete Platinkatalysator Pt\_3/Puralox.IW eine sehr hohe Aktivität. Der Umsatz im stationären Zustand betrug nahezu 100 %. Dabei wurde gleichzeitig eine Wasserstoffselektivitäten von 85 % erreicht (Abbildung 4-26).

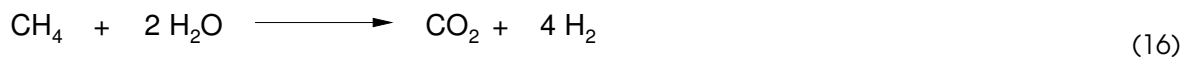


**Abbildung 4-26** Selektivität zu Wasserstoff in Abhängigkeit vom Umsatz für die APR-Reaktion mit Propylenglykol. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Propylenglykol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt\_3/Puralox.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 6 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Da Propylenglykol im Vergleich zu Glycerol einen geringeren Dampfdruck besitzt, finden vermehrt Gasphasenprozesse statt.

Gleichzeitig wurde im Produktgasgemische ein Methananteil von 2,1 % gefunden. In den Experimenten mit Glycerol unter den gleichen Bedingungen betrug der maximale Volumenanteil an Methan 0,1 %. Da Propylenglykol weniger Sauerstoff enthält als Glycerol wird durch die Spaltung von C-C-Bindungen verstärkt Methan gebildet. Die erhöhten Mengen im Produktgas untermauern daher den in 1.3.1.1 postulierten Mechanismus.

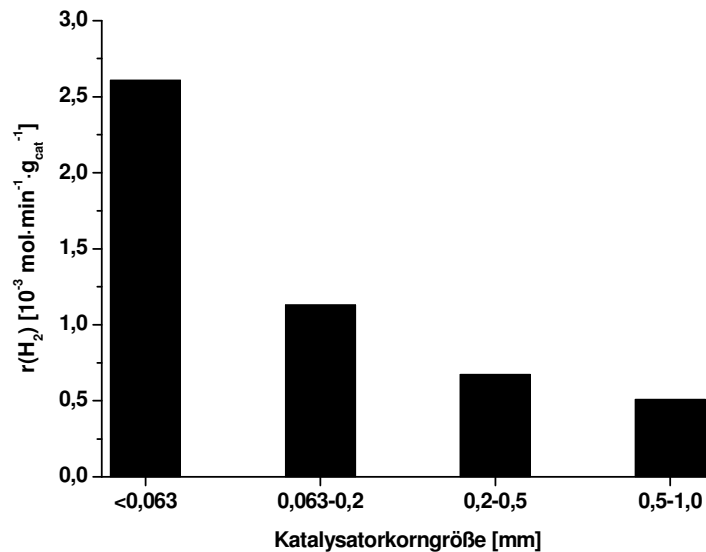
Die vergleichsweise hohen Anteile an Methan lassen auch darauf schließen, dass Folgereaktionen, wie beispielsweise die Reformierung des Methans (16), nur in geringem Maße auftreten.



## 4.6 Stofftransport

### 4.6.1 Porendiffusion

Um den Einfluss der Porendiffusion zu untersuchen, wurden Katalysatoren mit einem Platingehalt von 3 Ma.% auf Aluminiumoxid (Aluspheres 1.0/160, Sasol) in verschiedenen Korngrößen zwischen 0,0063 und 0,1 cm präpariert. Die APR-Reaktion wurde bei einem Eduktvolumenstrom von 0,5 ml/min durchgeführt. Die Wasserstoffproduktion sank mit steigender Katalysatorkorngröße (Abbildung 4-27). Dies deutet auf eine Hemmung der Reaktion durch Porendiffusion hin.



**Abbildung 4-27 Einfluss der Korngröße des Katalysators auf die Wasserstoffproduktion. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator Pt\_3/Aluperl.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .**

Eine Abschätzung, inwiefern diffusiver Stofftransport die Bildung von Wasserstoff unter den gewählten Reaktionsbedingungen hemmt, kann auch mittels Kriteriengleichungen erfolgen. In der Literatur wird dazu häufig das Thiele-Modul (Gleichung 4-7) herangezogen, welches das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit ohne Beeinflussung durch Porendiffusion zum diffusiven Stofftransport beschreibt (150).

$$\Phi = L \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_s \cdot c_s^{m-1}}{r_p \cdot D}}$$

**Gleichung 4-7**

$\Phi$  = Thiele - Modul

$D$  = Diffusionskoeffizient

$L$  = charakteristische Länge

$c_s$  = Oberflächenkonzentration

$r_p$  = Porenradius

$m$  = Reaktionsordnung

$k_s$  = intrinsische Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

Allerdings steht die intrinsische Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion  $k_s$  in Gleichung 4-7, die nur die Oberflächenreaktion betrachtet, nicht zur Verfügung. Daher wurde von Weisz und Prater eine Beziehung formuliert (Gleichung 4-8), die mit Hilfe der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{eff}}$  eine Abschätzung der Porendiffusionskontrolle ermöglicht (151).

$$\psi' = \eta \cdot \Phi^2 = \frac{L_C^2}{D_{\text{eff}} \cdot c_0} \cdot r_{\text{eff}} \frac{(m+1)}{2} \cdot \rho_{\text{Kat}}$$

**Gleichung 4-8**

$\Psi'$  = Weisz - Modul  
 $\eta$  = Katalysatornutzungsgrad  
 $D_{\text{eff}}$  = effektiver Diffusionskoeffizient ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $L_C$  = charakteristische Länge (cm)  
 $c_0$  = Konzentration (mol/l)  
 $r_{\text{eff}}$  = effektive Reaktionsgeschwindigkeit ( $\text{mol/s} \cdot g_{\text{Kat}}$ )  
 $m$  = Reaktionsordnung  
 $\rho_{\text{Kat}}$  = Schüttdichte des Katalysators (g/l)

Für die charakteristische Länge kugelförmiger Katalysatorteilchen wird folgende Beziehung zugrunde gelegt:

$$L_C = \frac{V_p}{S_p} = \frac{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_p^3}{\pi \cdot d_p^2} = \frac{d_p}{6} \quad \text{Gleichung 4-9}$$

$V_p$  = Volumen des Katalysatorkorns  
 $S_p$  = Oberfläche des Katalysatorkorns  
 $d_p$  = Korngröße des Katalysators

Meist beschränkt sich die Anwendung dieser Beziehung jedoch auf gasförmige Reaktanden. In Arbeiten von Piqueras *et al.* wurden allerdings auch Flüssigphasenprozesse hinsichtlich der Porendiffusionskontrolle anhand des Weisz-Prater-Kriteriums (Gleichung 4-8) untersucht (152). Hier wurde postuliert, dass eine Reaktion nicht durch Porendiffusion limitiert ist, wenn  $\Psi' < 0,03$ , dagegen liegt für  $\Psi' > 0,7$  komplette Limitierung vor.

Auch von Mukherjee und Vannice wurden Berechnungen zum Stofftransport durch Porendiffusion für die Hydrierung von Citral in der Flüssigphase durchgeführt (153). Dabei wurde der Einfluss der Diffusion von Citral in die Katalysatorpore über das Weisz-Prater-Kriterium (Gleichung 4-10) abgeschätzt. Als charakteristische Länge wurde hier nur der Radius der Katalysatorteilchen  $r_p$  berücksichtigt.

$$\Psi' = \frac{r_{\text{eff}} \cdot r_p^2}{C_{S,A} \cdot D_{\text{eff}}} \quad \text{Gleichung 4-10}$$

In diesem Fall gilt für eine Reaktion 1. Ordnung, dass der Katalysatornutzungsgrad  $\eta$  mindestens 95 % beträgt, wenn  $\Psi' < 0,3$ . Dann ist die Reaktion nicht durch Porendiffusionsprozesse gehemmt. Da die Reaktionsordnung für heterogen katalysierte Reaktionen selten größer als zwei ist, kann weiterhin angenommen werden, dass bei  $\Psi' > 6$  vollständige Limitierung der Reaktion durch Porendiffusion vorliegt.

Der Diffusionskoeffizient  $D$  von Glycerol in Wasser bei Temperaturen zwischen 0 und 350°C wurde von Oelkers berechnet (154). Für Temperaturen über 100°C bezieht sich der Diffusionskoeffizient dabei auf den Sättigungsdampfdruck der Lösung. Es wurden verdünnte Lösungen mit einem Glycerolgehalt unter 1% betrachtet. Allerdings sind die



ermittelten Werte in guter Näherung auch für eine 10%ige Lösung anwendbar, da die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration vernachlässigt werden kann (154). Daher wird für die weitere Berechnung der Diffusionskoeffizient von Glycerol in Wasser für das betrachtete System bei 250°C als  $13,96 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  angenommen.

Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$ , der zur Berechnung des Weisz-Moduls benötigt wird, berücksichtigt die geometrischen Eigenschaften des Katalysators und kann über folgende Beziehung (Gleichung 4-11) berechnet werden (155):

$$D_{\text{eff}} = \frac{D \cdot \varepsilon}{\tau} \quad \text{Gleichung 4-11}$$

$\varepsilon$  = Porosität

$\tau$  = Tortuosität (Labyrinthfaktor)

Die Porosität  $\varepsilon$  beschreibt das Verhältnis der Fläche der Porenöffnungen zur Gesamtoberfläche des Katalysatorkorns. Für Aluminiumoxide kann  $\varepsilon$  als 0,5 angenommen werden. Der Labyrinthfaktor  $\tau$  berücksichtigt die Verzweigung des Porensystems und liegt für Aluminiumoxide zwischen 5 und 15 (155). Je höher der Labyrinthfaktor, desto kleiner wird der Diffusionskoeffizient. Daher wurden alle Berechnungen mit  $\tau = 15$  durchgeführt. Daraus ergibt sich der effektive Diffusionskoeffizient zu  $4,65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Damit kann das Weisz-Modul für die APR-Reaktion mit Katalysatoren unterschiedlicher Korngröße nach Gleichung 4-8 bzw. Gleichung 4-10 berechnet werden.

**Tabelle 4-17 Reaktionsgeschwindigkeiten und berechnete Weisz-Moduli für APR-Reaktion mit Katalysatoren unterschiedlicher Korngröße.**

$d_p$ (cm)	$r$ ( $10^{-5} \text{ mol/s} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}$ )	$\psi^{(a)}$		$\psi^{(b)}$	
		berechnet	Kriterium	berechnet	Kriterium
0,0063	4,4	0,01		0,06	
0,02	1,9	0,03	<0,03	0,27	<0,3
0,05	1,1	0,11		1,00	
0,1	0,8	0,34		3,02	

a) berechnet nach Gl. 4-7. b) berechnet nach Gl. 4-9.

In beiden Fällen sind die Kriterien, welche die Limitierung der Reaktion durch Porendiffusion ausschließen, nur für den Katalysator mit einer Korngröße kleiner als 0,0063 cm eindeutig erfüllt (Tabelle 4-17). Für die Katalysatorfraktion mit einer Korngröße von bis zu 0,02 cm liegt das Weisz-Modul in einem Übergangsbereich, sodass die Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusion nicht ausgeschlossen werden kann. Für größere Katalysatoren übt die Porendiffusion einen deutlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

Somit können die experimentell beobachteten sinkenden Reaktionsgeschwindigkeiten bei steigender Katalysatorkorngröße durch die theoretischen Berechnungen untermauert werden.

#### 4.6.2 Filmdiffusion

Auch der Einfluss der Filmdiffusion unter den gewählten Reaktionsbedingungen wurde mittels Kriteriengleichungen genauer untersucht. Dafür wurden zunächst verschiedene dimensionslose Kennzahlen berechnet (156).

##### 1. Reynolds-Zahl für Katalysatorschüttungen

Die Reynolds-Zahl  $Re$  beschreibt das Verhältnis von Trägheitskraft zu Zähigkeitskraft und charakterisiert den Strömungszustand eines Fluids in einem Rohr (156). Fließt das Fluid über eine Katalysatorschüttung, muss die Korngröße des Katalysators berücksichtigt werden. Die Reynoldszahl kann daher über folgende Beziehung berechnet werden:

$$Re_p = \frac{v \cdot d_p}{\nu} = \frac{v \cdot d_p \cdot \rho}{\mu} \quad \text{Gleichung 4-12}$$

$v$  = Strömungsgeschwindigkeit (0,07 cm/s) (entspricht 0,5 ml/min)

$\mu$  = dynamische Viskosität (Pa · s)

$\rho$  = Dichte der Lösung (1 g/cm<sup>3</sup>)

$d_p$  = Korngröße des Katalysators (cm)

$\nu$  = kinematische Viskosität

Die für die Berechnung nötigen Parameter wurden anhand von Literaturdaten ermittelt. Die dynamische Viskosität einer 10%igen Glycerollösung wurde aus Arbeiten von Segur und Oberstar übernommen (157).

$$\mu = 1,31 \text{ cP} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Dieser Wert gilt allerdings nur für eine Temperatur von 20°C. Daher wurde anhand der Stokes-Einstein-Gleichung eine Umrechnung auf die Reaktionsbedingungen durchgeführt (156). Dabei kann die Druckabhängigkeit der Viskosität von Alkohol-Wasser-Gemischen außer Acht gelassen werden (158).

$$\frac{D_{T1}}{D_{T2}} = \frac{T_1 \cdot \mu_{T2}}{T_2 \cdot \mu_{T1}} \quad \text{Gleichung 4-13}$$

$D$  = Diffusionskoeffizient (cm<sup>2</sup>/s)

$\mu$  = dynamische Viskosität (Pa · s)

$T$  = Temperatur (K)

Als Diffusionskoeffizient der Glycerol-Lösung bei 20°C wurde ein Wert von  $0,96 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  verwendet (154). Damit ergibt sich die Viskosität der Lösung bei einer Temperatur von 250°C (523 K) zu

$$\frac{0,96 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}}{13,96 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}} = \frac{293 \text{ K} \cdot \mu_{523}}{523 \text{ K} \cdot 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}}$$

$$\mu_{523} = 0,16 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

## 2. Schmidt-Zahl

Die Schmidt-Zahl  $Sc$  beschreibt das Verhältnis der Ausgleichskoeffizienten für Impuls- und Stofftransport (156).

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad \text{Gleichung 4-14}$$

$\mu$  = dynamische Viskosität ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )

$\rho$  = Dichte ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$D$  = Diffusionskoeffizient ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$$Sc = 11,5$$

## 3. Sherwood-Zahl

Zunächst wird die Sherwood-Zahl  $Sh$  über eine empirisch gefundene Beziehung (Gleichung 4-15) bestimmt (156). Sie beschreibt das Verhältnis von effektivem Stofftransport zu der durch reine Diffusion transportierten Stoffmenge (156).

$$Sh = 1,9 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad \text{Gleichung 4-15}$$

Daraus kann dann anhand von Gleichung 4-16 der äußere Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  ermittelt werden.

$$Sh = \frac{\beta \cdot d_p}{D} \quad \text{Gleichung 4-16}$$

$\beta$  = Stoffübergangskoeffizient ( $\text{cm}/\text{s}$ )

$d_p$  = Katalysatorkorngröße ( $\text{cm}$ )

$D$  = Diffusionskoeffizient ( $13,96 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )

Die berechneten dimensionslosen Kennzahlen für die unterschiedlich großen Katalysatorteilchen sind in Tabelle 4-18 zusammengefasst.

Bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit verlangsamt sich der äußere Stofftransport mit zunehmender Katalysatorkorngröße (Tabelle 4-18). Porendiffusion bleibt unter den gewählten Bedingungen allerdings der dominierende Prozess.

**Tabelle 4-18 Dimensionslose Kennzahlen Re und Sh, sowie Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  für Pt-Aluminiumoxid-Katalysatoren verschiedener Korngröße.**

$d_p$ (cm)	$v$ (cm/s)	Re	Sh	$\beta$ (cm/s)	Mears-Kriterium
0,0063	0,07	0,3	2,2	0,049	0,002
0,02	0,07	0,9	4,0	0,028	0,005
0,05	0,07	2,2	6,3	0,018	0,011
0,1	0,07	4,4	8,9	0,012	0,023

Dies kann auch durch theoretische Abschätzung anhand eines von Mears aufgestellten Kriteriums (Gleichung 4-17) belegt werden (159), welches für alle verwendeten Katalysatoren erfüllt ist (Tabelle 4-18).

$$\frac{\rho_{\text{Kat}} \cdot r_p \cdot m}{\beta \cdot c} \cdot r_{\text{eff}} < 0,15$$

**Gleichung 4-17**

$\rho_{\text{Kat}}$  = Schüttdichte des Katalysators (g/l)

$r_p$  = Radius des Katalysatorpartikels (cm)

$m$  = Reaktionsordnung

$\beta$  = Stoffübergangskoeffizient (cm/s)

$c$  = Konzentration (mol/l)

$r_{\text{eff}}$  = effektive Reaktionsgeschwindigkeit (mol/s · g<sub>Kat</sub>)

#### 4.6.3 Anwendung von Kriteriengleichungen für die APR-Reaktion an Pt\_3/Puralox

Berechnet man das Weisz-Modul für Versuche mit dem Referenzkatalysator Pt\_3/Puralox, ergeben sich die in Tabelle 4-19 zusammengefassten Werte. Daraus lässt sich ableiten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter den gewählten Bedingungen nicht durch Porendiffusion beeinflusst wird.

**Tabelle 4-19 Abschätzung der Porendiffusionslimitierung anhand des Weisz-Prater-Kriteriums für Pt\_3/Puralox.**

Korngröße (cm)	0,004
Schüttdichte Katalysator (kg/m <sup>3</sup> )	500
$\Psi'$ nach Gl. 4-7	0,001
$\Psi'$ nach Gl. 4-9	0,01

Der Einfluss der Filmdiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde zunächst experimentell untersucht. Dazu wurde der Volumenstrom der Eduktlösung variiert. Gleichzeitig wurde die Katalysatormasse so verändert, dass das Verhältnis von Eduktstoffmenge pro Minute zu Katalysatormasse in allen Versuchen gleich war.

Die TOF zur Bildung von Wasserstoff ist unter allen Bedingungen nahezu gleich (Tabelle 4-20). Daraus lässt sich ableiten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter den gewählten

Bedingungen nicht durch Filmdiffusion beeinflusst wird. Dieser Befund kann durch die Betrachtung des Mears-Kriteriums, welches in allen Fällen  $< 0,15$  ist, bestätigt werden.

**Tabelle 4-20 Beurteilung der Filmdiffusionslimitierung für die APR-Reaktion an Pt\_3/Puralox.**

$m_{\text{Kat}}$ (mg)	V (ml/min)	TOF (H <sub>2</sub> ) <sup>(a)</sup> (min <sup>-1</sup> )	Re	Sh	$\beta$ (cm/s)	Mears-Kriterium
60	0,1	16	0,02	0,6	0,021	0,0009
180	0,3	11	0,06	1,1	0,037	0,0004
300	0,5	13	0,11	1,4	0,048	0,0003

a) Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser, Katalysator Pt\_3/Puralox.IW, p = 20 bar, Trägergas: 20 l/h Argon, T = 250°C.

#### 4.6.4 Madon-Boudart-Test

Eine weitere Methode, den Einfluss von Stofftransportprozessen zu untersuchen, wurde von Madon und Boudart entwickelt (160). Dieses Kriterium beinhaltet sowohl Poren- als auch Filmdiffusionseinflüsse. Hierzu werden Experimente mit Katalysatoren verschiedener Beladung unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dabei ist zu beachten, dass die Dispersität der Katalysatoren nahezu identisch sein muss, um Einflüsse durch die Struktursensitivität einer Reaktion auszuschließen. Falls keine Transportlimitierung auftritt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  proportional zur Anzahl vorhandener Aktivzentren (161). Zur Vereinfachung wird diese als Anzahl der für die Reaktanden zugänglichen Oberflächenatome des Platins  $n_{\text{Pt(OF)}}$  angenommen. Diese Größe kann aus Chemisorptionsmessungen oder über TEM-Analysen über die Dispersität gewonnen werden (Gleichung 4-18).

$$D = \frac{n_{\text{Pt(OF)}}}{n_{\text{Pt}}} \quad \text{Gleichung 4-18}$$

D = Dispersität

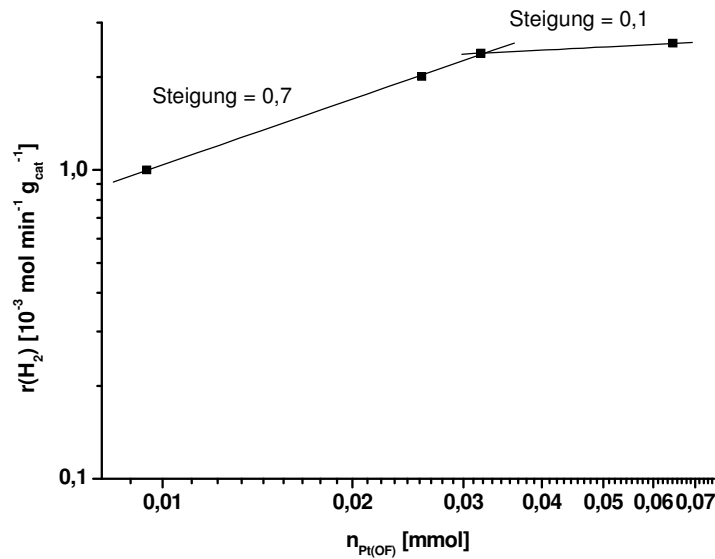
$n_{\text{Pt(OF)}}$  = Stoffmenge an Pt - Atomen auf der Oberfläche

$n_{\text{Pt}}$  = Stoffmenge an Pt

Liegt eine Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusion vor, ist  $r$  proportional zu  $(n_{\text{Pt(OF)}})^{1/2}$ , im Falle von Filmdiffusionskontrolle zu  $(n_{\text{Pt(OF)}})^0$  (161).

**Tabelle 4-21 Kriterien für die Abschätzung von Stofftransporteinflüssen (161).**

keine Limitierung	Porendiffusion	Filmdiffusion
$r \propto n_{\text{Pt(OF)}}$	$r \propto (n_{\text{Pt(OF)}})^{0,5}$	$r \propto (n_{\text{Pt(OF)}})^0$
$\log(r) \propto \log(n_{\text{Pt(OF)}}^1)$	$\log(r) \propto \log(n_{\text{Pt(OF)}})^{0,5}$	$\log(r) \propto \log(n_{\text{Pt(OF)}})^0$
$\log(r) \propto 1 \cdot \log(n_{\text{Pt(OF)}})$	$\log(r) \propto 0,5 \cdot \log(n_{\text{Pt(OF)}})$	$\log(r) \propto 0 \cdot \log(n_{\text{Pt(OF)}})$



**Abbildung 4-28 Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Anzahl an Oberflächenatomen des Platin-Katalysators. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator Pt/Puralox.IW (1, 3, 5, 10 Ma.%),  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .**

Für die APR-Reaktion von Glycerol wurden Experimente mit Platinkatalysatoren mit einer Beladung von 1, 3, 5 und 10 Ma.% durchgeführt. Die Größe  $n_{\text{Pt(OF)}}$  wurden über Gleichung 4-19 ermittelt. Aus der Auftragung (Abbildung 4-28) der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  gegen  $n_{\text{Pt(OF)}}$  zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für die Katalysatoren mit einem Platingehalt zwischen 1 und 5 Ma.% proportional zu  $(n_{\text{Pt(OF)}})^{0,7}$  ist, was auf eine Transportlimitierung durch Porendiffusion hindeutet. Für höhere Beladungen beträgt der Proportionalitätsfaktor 0,1, was auf Filmdiffusionseinflüsse schließen lässt.

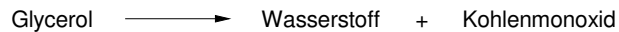
Die Vergleichbarkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten ist jedoch nur bedingt gewährleistet, da die Katalysatoren mit einer Platingehalt von 1 und 3 Ma.% bzw. 5 und 10 Ma.% unterschiedliche Partikelgrößen und damit unterschiedliche Dispersitäten besitzen.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den theoretischen Berechnungen, welche darauf hindeuten, dass keine Transportlimitierungen auftreten sollten. Beide Größen sind jedoch fehlerbehaftet. So wurde in den theoretischen Berechnungen Diffusionskoeffizient und Viskositäten lediglich grob abgeschätzt. Außerdem wurden Wechselwirkungen mit entstehenden Produkten vernachlässigt.

## 4.7 Kinetische Betrachtungen

Wie die Anwendung der Kriteriengleichungen zeigt, kann angenommen werden, dass die APR-Reaktion von Glycerol mit Pt\_3/Puralox unter den gewählten Reaktionsbedingungen frei von Stofftransporteinflüssen ist. Daher können kinetische Daten ermittelt werden. So wurde die Reaktionsordnung bezüglich Glycerol bestimmt, indem die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Glycerolkonzentration gemessen wurde.

Ausgehend von folgender Reaktionsgleichung



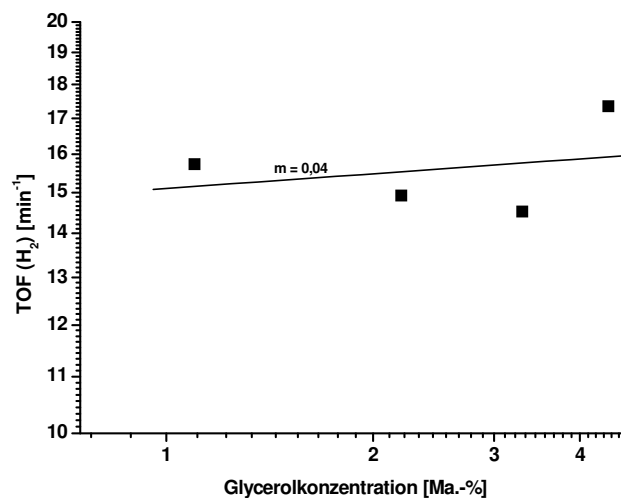
kann für die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ein einfacher Potenzansatz zugrunde gelegt werden (Gleichung 4-19).

$$r = k \cdot c^m$$

$$\log r = \log k + m \log c$$

**Gleichung 4-19**

Aus der logarithmischen Auftragung der  $\text{TOF}(\text{H}_2)$  gegen die Glycerolkonzentration ergibt sich eine Reaktionsordnung bezüglich des Glycerols von 0 (Abbildung 4-29).



**Abbildung 4-29** Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich Glycerol durch Variation der Glycerolkonzentration (logarithmische Auftragung). Reaktionsbedingungen: Eduktvolumenstrom: 0,5 ml/min, Katalysator Pt\_3/Puralox.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Die Ergebnisse vervollständigen einen Trend, der auch schon von Shabaker *et al.* beobachtet wurde (48), dass die Reaktionsordnung bezüglich des eingesetzten Polyols mit steigender Kettenlänge abnimmt. Hier wurde die Reaktionsordnung für die APR-Reaktion von Methanol (0,8) bzw. Ethylenglykol (0,4) bestimmt. Als Ursache hierfür wurde die schwächere Adsorption von Methanol gegenüber Ethylenglykol an der Platinoberfläche benannt. Demnach müsste Glycerol noch stärker an die Katalysatoroberfläche gebunden

sein als Ethylenglykol. Im Vergleich dazu wurde die Reaktionsordnung im Bezug auf den Partialdruck an Glycerol für die Gasphasenreformierung zu 0,1 bestimmt (96).

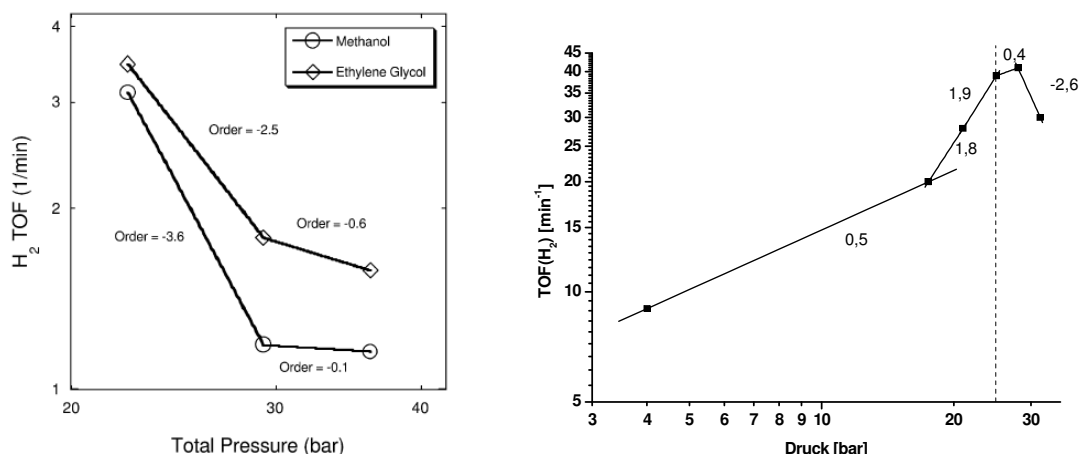
Eine ähnliche Betrachtung kann für die Druckabhängigkeit der Reaktion durchgeführt werden. Shabaker *et al.* haben einen Ansatz für die Druckabhängigkeit der APR-Reaktion für Ethylenglykol und Methanol abgeleitet (48). Während der Reaktion entstehen aus flüssigen Edukten gasförmige Produkte ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$ , weiter mögliche Produkte werden vernachlässigt). Diese Gasblasen, deren Innendruck etwa dem Gesamtdruck  $p_{gesamt}$  entspricht, werden durch das Trägergas Argon nicht verdünnt, da dieses erst im Separator zugeführt wird und die Löslichkeit in der flüssigen Phase vernachlässigt werden kann. Daher enthalten die Gasblasen Wasser und Glycerol, entsprechend ihrer jeweiligen Dampfdrücke bei der gewählten Temperatur, sowie die entstehenden Produkte. Der Gesamtdruck  $p_{gesamt}$  setzt sich demnach wie folgt zusammen

$$p_{gesamt} \approx p_{Gasblase} = \sum_{\text{Edukte}} p_i + \sum_{\text{Produkte}} p_j \quad \text{Gleichung 4-20}$$

$p_i$  = Dampfdrücke der Edukte

$p_j$  = Partialdrücke der einzelnen Produkte

Somit kann der Gesamtdruck mit den Partialdrücken der Produkte korreliert werden. Daraus wurde von Shabaker *et al.* eine Pseudoreaktionsordnung bezüglich des Gesamtdruckes ermittelt (48). Abbildung 4-30(links) zeigt die Auftragung der entsprechenden Daten auf der Grundlage eines Potenzansatzes für Ethylenglykol und Methanol. Eine vergleichbare Auftragung für die APR-Reaktion mit Glycerol ist in Abbildung 4-30(rechts) dargestellt.



**Abbildung 4-30 (links) Pseudoreaktionsordnung bezüglich des Gesamtdrucks für die APR-Reaktion von Ethylenglykol und Methanol nach (48).(rechts) Bestimmung der Pseudoreaktionsordnung bezüglich des Gesamtdrucks der APR-Reaktion mit Glycerol (logarithmische Auftragung, rechts der gestrichelten Linie liegt der von Dumesic betrachtete Druckbereich). Reaktionsbedingungen: Eduktvolumenstrom: 0,5 ml/min, 10 Ma.% Glycerol, Katalysator Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW,  $m_{Kat}$  = 300 mg, Trägergas: 20 l/h Argon,  $T$  = 250°C.**



Bis zu einem Druck von 28 bar wurden positive Reaktionsordnungen bezüglich des Gesamtdruckes der APR-Reaktion mit Glycerol berechnet. Bei höheren Drücken (>28 bar) dagegen wurde eine Reaktionsordnung von -2,6 ermittelt, was auf eine Inhibierung der Reaktion hinweist. In diesem Druckbereich wurde auch von Shabaker *et al.* eine Inhibierung der APR-Reaktion mit Ethylenglykol und Methanol beobachtet (48). Dies wurde zum einen auf partielle Verdampfung der Edukte, speziell für Methanol bei niedrigen Drücken, und zum anderen auf die stärkere Adsorption von Reaktionsprodukten an der Katalysatoroberfläche zurückgeführt. Dies kann zu einer Blockierung von Aktivzentren führen, wodurch die Oberflächenkonzentration von reaktiven Intermediaten herabgesetzt wird.

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurde die katalytische Umsetzung von Glycerol zu Wasserstoff durch Aqueous-Phase-Reforming an verschiedenen Platinkatalysatoren untersucht. Dabei sollte die Auswirkung einer Modifizierung des Katalysators hinsichtlich Träger, Beladung, Metalldispersität und Zusammensetzung sowie der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Wasserstoffausbeute untersucht werden.

Zur Katalysatorpräparation wurde eine Reihe von Platinsalzen verwendet. Mit Hilfe der Incipient Wetness Methode konnten hoch disperse Platinkatalysatoren reproduzierbar hergestellt werden. Die katalytischen Eigenschaften der resultierenden Katalysatoren im Hinblick auf Aktivität und Selektivität zu Wasserstoff waren nahezu identisch.

Unter den eingesetzten Trägermaterialien (Polyanilin, verschiedene Metalloxide) wurde Aluminiumoxid als Träger der Wahl für die APR-Reaktion mit Glycerol identifiziert. Auch die Struktur des eingesetzten Aluminiumoxids spielt eine wichtige Rolle, da sie sich auf die Eigenschaften der Poren auswirkt. Dabei zeigte der Einsatz von Puralox, einer Mischung aus  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\theta$ -Aluminiumoxiden, die höchste Aktivität und Selektivität zu Wasserstoff gegenüber Katalysatoren auf Boehmit oder reinem  $\gamma$ -Aluminiumoxid.

Durch die Anwendung unterschiedlicher Calciniertemperaturen im Bereich von 260 bis 600°C gelang eine deutliche Variierung der Partikelgröße von 1,6 auf 3,1 nm. Die Katalysatoren zeigten unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit einem Glycerolumsatz von 20 % die gleiche Aktivität, allerdings stieg die Selektivität zu Wasserstoff mit steigender Partikelgröße von auf 78 auf 96 % an. Somit kann die APR-Reaktion im untersuchten Bereich als struktursensitiv bezeichnet werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass auch die Katalysatormasse bei einer Pt-Beladung von 3 Ma.% einen Einfluss auf die Wasserstoffausbeute liefert.

## Zusammenfassung

Neben monometallischen Platin-Katalysatoren wurden auch bimetallische Platin-Zinn-Katalysatoren in der APR-Reaktion mit Glycerol eingesetzt. Hier zeigte der reine Platinkatalysator die höchste Aktivität. Der Zusatz von Zinn verhindert aufgrund eines Ensemble-Effekts die nötige Adsorption des Eduktes. Dieses Phänomen wurde auch bei nur geringer Zinnbeladung beobachtet.

Reaktionstechnische Untersuchungen haben gezeigt, dass die APR-Reaktion auch von Druck und Temperatur abhängen. Dabei stieg die Wasserstoffausbeute wie zu erwarten mit steigender Temperatur an. Bei Drücken bis 20 bar blieb die Wasserstoffausbeute annähernd konstant. Weitere Druckerhöhung bis 28 bar führte zu einer Erhöhung der Wasserstoffproduktion. Für noch höhere Drücke wurde ein drastischer Abfall der Wasserstoffproduktion beobachtet, was durch eine verstärkte Adsorption von Wasserstoff und CO am Katalysator begründet werden kann.

Der pH-Wert der Eduktlösung wurde im Bereich zwischen 2 und 9 variiert. Die Wasserstoffproduktion für einen pH-Wert von 7 und 9 waren nahezu identisch. Nach einer kurzen Induktionsphase wurde ein stationärer Zustand erreicht. Im Gegensatz dazu wurde bei einem pH-Wert von 2 kurzzeitig eine höhere Aktivität verzeichnet. Allerdings wurde aufgrund von Vergiftungsphänomenen am Katalysator eine rasche Deaktivierung beobachtet.

Weiterhin konnten für das Katalysatorsystem Pt<sub>3</sub>/Aluspheres Stofftransporteinflüsse durch Porendiffusion durch Variation der Katalysatorkorngröße festgestellt werden. Der Einfluss von Filmdiffusionsprozessen wurde ebenfalls untersucht, konnte allerdings unter den gewählten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden. Mit Hilfe von Kriteriengleichungen wurden die experimentellen Ergebnisse untermauert.

Die Anwendung der Kriteriengleichung für den Referenzkatalysator Pt<sub>3</sub>/Puralox zeigte, dass die APR-Reaktion mit Glycerol unter den gewählten Reaktionsbedingungen in einem kinetisch kontrollierten Bereich abläuft. Daher konnte aus den Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Eduktkonzentrationen unter Annahme eines Potenzansatzes eine Reaktionsordnung bezüglich Glycerol von Null berechnet werden.

Als Edukt wurde auch Rohglycerin für die APR-Reaktion verwendet, da durch die Einsparung von Aufreinigungsprozessen die Kosten für den Gesamtprozess gesenkt werden könnten. Allerdings war der Umsatz wesentlich geringer als für reines Glycerol. Außerdem setzte nach 4 h Reaktionszeit eine drastische Deaktivierung ein. Dies ist möglicherweise auf die Verunreinigungen im Rohglycerin, wie z. B. NaCl, zurückzuführen.

Insgesamt wurden durch die durchgeführten Untersuchungen neue Erkenntnisse für die APR-Reaktion mit Glycerol an Pt/Aluminiumoxid-Katalysatoren gewonnen. Allerdings konnte mit 320 l/l<sub>VR</sub>·min keine höhere Wasserstoffausbeute als in der Literatur (350 l/l<sub>VR</sub>·min)

## Zusammenfassung

erzielt werden (61). Die erreichte Ausbeute ist vergleichbar mit der, die für NiSn-Katalysatoren erhalten wurde.

Vergleiche verschiedener Verfahren zur Wasserstoffherstellung hinsichtlich ihrer Energieeffizienz haben gezeigt, dass die APR-Reaktion durchaus mit bestehenden industriellen Prozessen, wie Dampfreformierung oder partieller Oxidation, konkurrieren kann (4). Allerdings liegt das Potential der Reaktion vor allem in der Erzeugung von Alkanen, um fossile Energieträger zu ersetzen (162).

## 6 Literatur

- 1 J. K. Nørskov, C. H. Christensen, *Science* **2006**, 312, 1322.
- 2 P. Rostrup-Nielsen, J. S. Sehested, J. K. Nørskov, *Adv. Catal.* **2002**, 47, 65.
- 3 R. M. Navarro, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3952.
- 4 J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, *Catal. Today* **2008**, issue, seite.
- 5 N. Florin, A. Harris, *Environmentalist* **2007**, 27, 207.
- 6 D. L. Trimm, *Catal. Today* **1997**, 37, 233.
- 7 J. R. Rostrup-Nielsen in *Catalysis Science and Technologie* (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer Verlag, Berlin, 1984, Kapitel 1.
- 8 J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.* **2004**, 224, 370.
- 9 A. M. Adris, B. B. Pruden, *Canad. J. Chem. Eng.* **1996**, 74, 177.
- 10 A. Y. Tonkovich, S. Perry, Y. Wang, W. A. Rogers, D. Qui, Y. Peng, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 98, 575.
- 11 I. Alstrup, N. T. Andersen, *J. Catal.* **1987**, 104, 466.
- 12 A. P. E. York, T. C. Xiao, M. L. H. Green, *Top. Catal.* **2003**, 22, 345.
- 13 D. Wang, O. Dewaele, A. M. De Groote, G. F. Froment, *J. Catal.* **1996**, 159, 418.
- 14 K. Nakagawa, K. Anzai, N. Matsui, N. Ikenaga, T. Suzuki, Y. H. T. Teng, M. Kobayashi Haruta, *Catal. Lett.* **1998**, 51, 163.
- 15 V. R. Choudhary, B. Prabhakar, A. M. Rajput, *J. Catal.* **1995**, 157, 752.
- 16 N. Nichio, M. L. Csella, G. F. Santori, E. N. Ponzi, O. A. Ferretti, *Catal. Today* **2000**, 62, 231.
- 17 J. S. Chang, S. E. Park, J. W. Yoo, J. N. Park, *J. Catal.* **2000**, 195, 1.
- 18 D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1992**, 136, 300.
- 19 D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Kharas, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1991**, 132, 117.
- 20 T. V. Choudhary, E. Aksoylu, D. W. Goodman, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **2003**, 45, 151.
- 21 R. Guil-López, V. LaParola, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Catal. Today* **2006**, 116, 289.
- 22 C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, N. W. Cant, *Appl. Catal A: Gen.* **1993**, 93, 245.

- 23 M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, K. Sumathy, *Fuel Proc. Technol.* **2006**, 87, 461.
- 24 R. R. Soares, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3982.
- 25 D. L. Klass, *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*, Academic Press, San Diego, **1998**.
- 26 R. Evans, L. Boyd, C. Elam, S. Cernik, R. French, C. Feik, S. Philips, E. Charonet, Y. Parent, *Hydrogen from biomass-catalytic reforming*, FY 2003 Progress Report, National Renewable Energy Laboratory, **2003**.
- 27 I. Narvaez, J. Corella, A. Orio, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 317.
- 28 A. V. Bridgwater, *J. Anal. and Appl. Pyrolysis* **1999**, 51, 3.
- 29 A. Demirbas, *Energy Sources* **2002**, 24, 59.
- 30 D. Sutton, B. Kelleher, J. Ross, *Fuel Proc. Technol.* **2001**, 73, 155.
- 31 Y. Matsumura, T. Minowa, *Int. J. Hydr. Energy* **2004**, 27, 701.
- 32 J. M. Antal in *Solar Energy* (Hrsg.: K. W. Boer, J. A. Duffie), Plenum Press, New York, **1982**, S. 61.
- 33 D. C. Elliott, L. J. Sealock, E. G. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1542.
- 34 H. Y. Shin, K. Matsumoto, H. Higashi, Y. Iwai, Y. J. Arai, *J. Supercrit. Fluids* **2001**, 21, 105.
- 35 T. Minowa, Z. Fang, T. Ogi, G. Varhegyi, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1998**, 31, 131.
- 36 F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro, *Catal. Commun.* **2004**, 5, 611.
- 37 J. Llorca, P. R. de la Piscina, J. Sales, N. Homs, *Chem. Commun.* **2001**, 641.
- 38 A. N. Fatsikostats, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Catal. Today* **2002**, 75, 145.
- 39 J. P. Breen, R. Burch, H. M. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, 39, 65.
- 40 F. Frusteri, V. Chiodo, L. Spadaro, *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, 270, 1.
- 41 J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. R. de la Piscina, *J. Catal.* **2002**, 209, 306.
- 42 S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 249, 119.
- 43 S. Cavallaro, *Energy Fuels* **2000**, 14, 1195.
- 44 R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, 418, 964.

- 45 O. Skoplyak, C. A. Menning, M. A. Barteau, J. G. Chen, *Top. Catal.* **2008**, 51, 49.
- 46 R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B: Env.* **2003**, 43, 13.
- 47 R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B: Env.* **2005**, 56, 171.
- 48 J. W. Shabaker, R. R. Davda, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **2003**, 215, 344.
- 49 J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 3105.
- 50 R. Alcalá, J. W. Shabaker, G. W. Huber, M. A. Sanchez-Castillo, J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2074.
- 51 R. Alcalá, M. Mavrikakis, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **2003**, 218, 178.
- 52 M. Murthy, M. Esayian, W. Lee, J. W. Van Zee, *J. Elektrochem. Soc.* **2003**, 150, A29.
- 53 R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 115, 4202.
- 54 D. C. Grenoble, M. M. Estadt, D. F. Ollis, *J. Catal.* **1981**, 67, 90.
- 55 M. A. Vannice, *J. Catal.* **1977**, 50, 228.
- 56 J. H. Sinfelt, *Adv. Catal.* **1973**, 23, 91.
- 57 G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **2006**, 111, 119.
- 58 G. W. Huber, J. W. Shabaker, S. T. Evans, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B: Env.* **2006**, 62, 226.
- 59 O. Skoplyak, M. A. Barteau, J. G. Chen, *J. Pys. Chem. B.* **2006**, 110, 1686.
- 60 G. W. Huber, J. W. Shabaker, *Science* **2003**, 300, 2075.
- 61 J. W. Shabaker, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **2004**, 222, 180.
- 62 C. Xu, B. E. Koel, *Surf. Sci.* **1995**, 327, 38.
- 63 F. Xie, X. Chu, H. Hu, M. Qiao, S. Yan, Y. Zhu, H. He, K. Fan, H. Li, B. Zong, X. Zhang, *J. Catal.* **2006**, 241, 211.
- 64 J. W. Shabaker, D. A. Simonetti, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **2005**, 231, 67.
- 65 J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. R. Davda, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Catal. Lett.* **2003**, 88, 1.
- 66 G. Wen, Y. Xu, H. Ma, Z. Xu, Z. Tian, *Int. J. Hydr. Energy* **2008**, 33, 6657.

- 67 N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao, P. P. Edwards, *Fuel* **2008**, 87, 3483.
- 68 G. Eggleston, J. R. Vercellotti, *J. Carbohydr. Chem.* **2000**, 19, 1305.
- 69 A. Tanksale, J. N. Beltramini, G. Q. Lu, *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.* **2006**, 14, 9.
- 70 A. Tanksale, Y. Wong, J. N. Beltramini, G. Q. Lu, *Int. J. Hydr. Energy* **2007**, 32, 717.
- 71 A. Tanksale, Y. Wong, J. N. Beltramini, G. Q. Lu, *Proceedings ICONN* **2006**, 540.
- 72 A. Tanksale, J. N. Beltramini, J. A. Dumesic, G. Q. Lu, *J. Catal.* **2008**, 258, 366.
- 73 A. Tanksale, Dissertation, University of Queensland, **2008**.
- 74 M. B. Valenzuela, C. W. Jones, P. K. Agrawal, *Energy & Fuels* **2006**, 20, 1744.
- 75 G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1549.
- 76 J. N. Chheda, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **2007**, 123, 59.
- 77 G. W. Huber, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7184.
- 78 M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4516.
- 79 J. A. Hunt, *Pharm. J.* **1999**, 263, 985.
- 80 Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 5253.
- 81 C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 527.
- 82 R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla, R. Karinen, "Glycerol" in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Wiley VCH, Weinheim **2006**. (doi 10.1002/14356007.a12 477.pub2)
- 83 S. Demirel-Gülen, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus, *Appl. Cat. B: Env.* **2007**, 70, 637.
- 84 T. M. Che, US Patent 4642398, **1987**.
- 85 D. Zimmerman, R. B. Isaacson, US Patent 3814725, **1974**.
- 86 L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.* **2006**, 8, 214.
- 87 F. Ancilotti, V. Fattore, *Fuel Proc. Technol.* **1998**, 57, 163.
- 88 J. M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A.: Gen.* **2002**, 227, 181.
- 89 T. Valliyappan, D. Ferdous, N. N. Bakhshi, A. K. Dalai, *Top. Catal.* **2008**, doi 10.1007/S11244-008-9062-7.
- 90 R. Soares, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3982.

- 91 M. J. Anatal, W. S. L. Mok, J. C. Roy, A. T. Raissi, D. G. M. Anderson, *Anal. Appl. Pyrol.* **1985**, 8, 291.
- 92 W. Buhler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, *J. Supercrit. Fluids* **2002**, 22, 37.
- 93 S. Adhikari, S. Fernando, A. Haryanto, *Catal. Today* **jahr**, *issue*, *seite*.
- 94 T. Valliyappan, D. Ferdous, N. N. Bakhshi, A. K. Dalai, *Top. Catal.* **2008**, *issue*, *seite*.
- 95 S. Adhikari, S. D. Fernando, S. D. F. To, R. M. Bricka, P. H. Steele, A. Haryanto, *Energy & Fuels* **2008**, 22, 1220.
- 96 D. A. Simonetti, E. L. Kunkes, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **2007**, 247, 298.
- 97 N. Luo, X. Zhao, F. Cao, T. Xiao, D. Fang, *Energy & Fuels* **2007**, 21, 3505.
- 98 A. Iriondo, V. L. Barrio, J. F. Cambra, P. L. Arias, M. B. Güemez, R. M. Navarro, M. C. Sánchez-Sánchez, J. L. Fierro, *Top. Catal.* **2009**, *issue*, *page*.
- 99 K. Murata, I. Takahara, M. Inaba, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2008**, 93, 59.
- 100 M. Che, C. O. Bennett, *Advances in Catalysis* **1989**, 36, 55.
- 101 C. Volckmar, Dissertation TU Darmstadt **2009**.
- 102 D. Ruppert, Diplomarbeit TU Darmstadt **2009**.
- 103 F. Raif, Dissertation TU Darmstadt, *in Vorbereitung*.
- 104 J.-D. Grunwaldt, C. Kierner, C. Wogerbauer, A. Baiker, *J. Catal.* **1999**, 181, 223.
- 105 S. Demirel-Gülen, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal. B: Environmental* **2007**, 70, 637-643.
- 106 A. Muñoz-Páez, D. C. Königsberger, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4193.
- 107 Parameter in Anlehnung an Bedienungsanleitung für MicroCG Quad der Firma Agilent.
- 108 R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B: Env.* **2005**, 56, 171.
- 109 M. K. Oudenhuijzen, P. J. Kooyman, B. Tappel, J. A. van Bokhoven, D. C. Königsberger, *J. Catal.* **2002**, 205, 135.
- 110 J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, London, **1975**.
- 111 P.T. Fanson, W.N. Delgass, J. Lauterbach, *J. Catal.* **2001**, 204, 35.



- 112 J. M. Montejano-Carrizazales, F. Aguilera-Granja, J. L. Morán-López, *Nanostruct. Mater.* **1997**, *8*, 269.
- 113 A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591.
- 114 M. Steffan, F. Klasovsky , J. Arras, Ch. Roth, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1337.
- 115 F. Klasovsky, J. Hohmeyer, A. Brückner, M. Bonifer, J. Arras, M. Steffan, M. Lucas, J. Radnik, Ch. Roth, P. Claus, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19555.
- 116 N. Chandrakanthi, M. A. Careem, *Polymer Bulletin* **2000**, *44*, 101.
- 117 O. Skoplyak, M. A. Barteau, J. G. Chen, *Surface Sci.* **2008**, *602*, 3578.
- 118 S. N. Reifsnnyder, M. M. Otten, D. E. Sayers, H. H. Lamb, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 4972.
- 119 D. Martin, D. Duprez, *J. Mol. Cat. A: Chemical* **1997**, *118*, 113.
- 120 N. Kamiuchi, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Catal. Letters* **2003**, *88*, 1.
- 121 M. Bonifer, Dissertation TU Darmstadt **2009**.
- 122 J. R. Regalbuto, O. Ansel, J. T. Miller, *Top. Catal.* **2006**, *39*, 237.
- 123 H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **1978**, *17*, 31.
- 124 S. Coluccia, L. Marchese, *Catal. Today* **1998**, *41*, 229.
- 125 Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12068.
- 126 Womes, *Appl. Catal. A: General* 2005, 283, 9.
- 127 D. Radivojević, K. Seshan, L. Lefferts, *Appl. Catal. A: General* **2006**, *301*, 51.
- 128 Z.C. Zhang, B.C. Beard, *Appl. Catal. A: General* **1999**, *188*, 229.
- 129 C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: General* **2001**, *212*, 17.
- 130 S. Demirel, Dissertation TU Darmstadt, **2008**.
- 131 G. A. Somorjai, F. Zaera, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 3070.
- 132 A. Atalik, D. Uner, *J. Catal.* **2006**, *241*, 268.
- 133 A. K. Datye, Qing Xu, K. C. Kharas, J. M. McCarty, *Catal. Today* **2006**, *111*, 59.
- 134 R. van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.* **1969**, *15*, 189.

- 135 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Verlag Chemie Weinheim, **1951**.
- 136 P.T. Fanson, W.N. Delgass, J. Lauterbach, *J. Catal.* **2001**, 204, 35.
- 137 J. M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, J. L. Morán-López, *Nanostruct. Mater.* **1997**, 8, 269.
- 138 H. Kimura, A. Kimura, I. Kokubo, T. Wakisaka und Y. Mitsuda, *Appl. Cat. A: General* **1993**, 95, 143.
- 139 T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3037.
- 140 H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi und Y. Inaya, *Appl. Catal. A: General* **1993**, 96, 217.
- 141 P. Claus, Vorlesung Heterogene Katalyse, TU Darmstadt, WS **2003**.
- 142 L. Guczi, *Catal. Today* **2005**, 101, 53.
- 143 K. Lehnert, P. Claus, unveröffentlichte Ergebnisse, **2008**
- 144 H. Berndt, H. Mehner, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **1995**, 67, 1332.
- 145 Periodensystem der Elemente, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag Weinheim, **1999**.
- 146 M. P. Dudukovic, F. Larachi, P. L. Mills, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, 54, 1975.
- 147 D. C. Grenoble, M. M. Estadt, D. F. Ollis, *J. Catal.* **1981**, 67, 90.
- 148 J. van Gerpen, *Fuel Proc. Technol.* **2005**, 86, 1097.
- 149 "Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Production from Multiple Feedstocks", *Biodiesel Tech Notes* **2006**, 3 (3).
- 150 M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1992**.
- 151 P. B. Weisz, C. D. Prater, *Adv. in Catal.* **1954**, 6, 143.
- 152 C. Piqueras, S. Bottini, D. Damiani, *Appl. Catal. A: General* **2006**, 313, 177.
- 153 S. Mukherjee, M. A. Vannice, *J. Catal.* **2006**, 243, 108.
- 154 E. H. Oelkers, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1991**, 55, 3515.
- 155 S. R. Chowdhury, R. Schmuhi, K. Keizer, J. E. ten Elshof, D. H. A. Blank, *J. Membr. Sci.* **2003**, 225, 177.

- 156 E. Fritzer, W. Fritz, G. Emig, *Technische Chemie*, 4. Auflage, Springer-Verlag Berlin, **1995**.
- 157 J. B. Segur, H. E. Oberstar, *Ind. Eng. Chem.* **1951**, 43, 2117.
- 158 W. Weber, *Rheol. Acta* **1975**, 14, 1012.
- 159 D. E. Mears, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* **1971**, 10, 541.
- 160 R. J. Madon, M. Boudart, *Ind. Eng. Chem.* **1982**, 21, 438.
- 161 R. M. Koros, E. J. Nowak, *Chem. Eng. Sci.* **1967**, 22, 470.
- 162 P. G. Blommel, R. D. Cortright, *White Paper*, Virent Energy Systems **2008**.

## 7 Anhang

### 7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1 Produktionsmethoden für Wasserstoff (industrielle Relevanz).....	7
Abbildung 1-2 Reaktionsmechanismus der APR-Reaktion nach.....	16
Abbildung 1-3 Vergleich der Freien Energien für Dampf- und Flüssigphasenreformierung verschiedener Substrate.....	17
Abbildung 1-4 Relative Geschwindigkeit für: C-C-Bindungsspaltung (weiß) nach Sinfelt, Wasser-Gas-Shift-Reaktion (grau) nach Grenoble et al. und Methanisierungsreaktion (schwarz) nach Vannice.....	21
Abbildung 1-5 Selektivität zu H <sub>2</sub> (Kreise) bzw. Alkanen (Vierecke) für die APR-Reaktion verschiedener Edukte (Konzentration 1 Ma.%) bei 498 und 538 K (offene bzw. ausgefüllte Symbole) an Pt <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25
Abbildung 1-6 Schematische Übersicht über die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen als Ersatz für fossile Rohstoffe.....	28
Abbildung 1-7 Verwendung von Glycerol.....	29
Abbildung 1-8 Umsetzung von Glycerol zu Wertstoffen.....	30
Abbildung 3-1 Masseverlust von Platinkomplexen bei der Reduktion oder Calcinierung in Abhängigkeit der Temperatur.....	37
Abbildung 3-2 Schema der Apparatur für die APR-Reaktion.....	39
Abbildung 4-1 TEM-Bild (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) für Pt <sub>3</sub> /Puralox.IW, calciniert bei 260°C.....	43
Abbildung 4-2 Struktur von Polyanilin (PAni).....	45
Abbildung 4-3 Aktivität der Pt <sub>5</sub> /PAni.Sol-Katalysatoren, Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), m <sub>Kat</sub> = 140 mg, T = 250°C, p = 20 bar, Trägergas: 6 l/h Argon.....	46
Abbildung 4-4 Aktivität der Pt <sub>5</sub> /PAni.DPR-Katalysatoren, Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), m <sub>Kat</sub> = 140 mg, T = 250°C, p = 20 bar, Trägergas: 6 l/h Argon.....	47
Abbildung 4-5 Vergleich der Aktivitäten für Aluminiumoxid- und Polyanilin-geträgerte Pt-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), m <sub>Kat</sub> = 140 mg, T = 250°C, p = 20 bar, Trägergas: 6 l/h Argon.....	47

## Anhang

Abbildung 4-6 Vergleich der Aktivitäten verschiedener Oxid-geträgerter Pt-Katalysatoren (Pt-Gehalt 3 Ma.%) ( $\text{SiO}_2$ : Ip <i>large pore</i> $d_{\text{Pore}}=15$ nm, K60 <i>Kieselgel 60</i> $d_{\text{Pore}}=7,5$ nm). Reaktionsbedingungen: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $T = 250^\circ\text{C}$ , $p = 20$ bar, Trägergas: 20 l/h Argon. ....	48
Abbildung 4-7 Strukturelle Umwandlung von Aluminiumoxid nach.....	52
Abbildung 4-8 Einfluss der Struktur des Trägers auf die Wasserstoffproduktion. Reaktionsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), $T = 250^\circ\text{C}$ , $p = 20$ bar, Trägergas: 6 l/h Argon. ....	53
Abbildung 4-9 Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von der Art des verwendeten Platin-Salzes. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt_3/Puralox.IW, $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, Trägergas: 6 l/h Argon, $T = 250^\circ\text{C}$ . ....	54
Abbildung 4-10 Wasserstoffselektivitäten für unterschiedlich präparierte Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt_3/Puralox., $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, Trägergas: 6 l/h Argon, $T = 250^\circ\text{C}$ .....	55
Abbildung 4-11 Verteilung der Adsorptionsplätze in Abhängigkeit von der Dispersität.....	58
Abbildung 4-13 Bildungsgeschwindigkeit für Wasserstoff an Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, Trägergas: 20 l/h Argon, $T = 250^\circ\text{C}$ .....	60
Abbildung 4-12 TEM-Bilder und Partikelgrößenverteilung für Pt/Puralox-Katalysatoren mit unterschiedlichem Metallgehalt (1, 3, 5, 10 Ma.%). ....	60
Abbildung 4-14 TOF( $\text{H}_2$ ) für Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, Trägergas: 20 l/h Argon, $T = 250^\circ\text{C}$ . ....	61
Abbildung 4-15 Abhängigkeit der $\text{H}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit (A) und der Selektivität zu Wasserstoff (B) für Pt-Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), $T = 250^\circ\text{C}$ , $p = 20$ bar, Trägergas: 6 l/h Argon. ....	62
Abbildung 4-16 Mögliche Arten der Ablagerung eines Zweitmetalls auf Platin-Katalysatoren (grau = Promotor; weiß = Platin; schwarz: Partikel, die nur aus Zweitmetall bestehen). ....	64
Abbildung 4-17 Einfluss von Zinn auf die Aktivität von Pt-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), $T = 250^\circ\text{C}$ , $p = 20$ bar, Trägergas: 6 l/h Argon. ....	65
Abbildung 4-18 Abhängigkeit der Wasserstoffbildungsgeschwindigkeit und –selektivität von der Glycerolkonzentration. Reaktionsbedingungen: Eduktvolumenstrom 0,5 ml/min, Katalysator Pt_3/Puralox.IW, $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, Trägergas: 20 l/h Argon, $T = 250^\circ\text{C}$ . ....	66

## Anhang

Abbildung 4-19 Volumenanteile für die gasförmigen Nebenprodukte in Abhängigkeit von der Glycerolkonzentration. Reaktionsbedingungen: Eduktvolumenstrom 0,5 ml/min, Katalysator Pt_3/Puralox.IW, $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, Trägergas: 20 l/h Argon, $T = 250^\circ\text{C}$ . ....	67
Abbildung 4-20 Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von unterschiedlichen Füllmaterialien. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $T = 250^\circ\text{C}$ , $p = 20$ bar, Trägergas: 6 l/h Argon.....	68
Abbildung 4-21 Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von der Temperatur. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt_5/Puralox.IW, $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, Trägergas: 6 l/h Argon.....	69
Abbildung 4-22 Abhängigkeit der TOF( $\text{H}_2$ ) und der CO-Entwicklung vom Druck. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt_3/Puralox.IW, $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $T = 250^\circ\text{C}$ , Trägergas: 20 l/h Argon. ....	70
Abbildung 4-23 Bildungsgeschwindigkeit für Wasserstoff für die APR-Reaktion mit Glycerol bei verschiedenen pH-Werten. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt_3/Puralox.IW, $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, $T = 250^\circ\text{C}$ , Trägergas: 20 l/h Argon.....	71
Abbildung 4-24 Selektivitäten für die Bildung von Alkanen für die APR-Reaktion mit Glycerol bei verschiedenen pH-Werten. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt_3/Puralox.IW, $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, $T = 250^\circ\text{C}$ , Trägergas: 20 l/h Argon.....	72
Abbildung 4-25 Wasserstoffentwicklung für die APR-Reaktion mit Rohglycerin. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Rohglycerin in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt_3/Puralox.IW, $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, Trägergas: 6 l/h Argon, $T = 250^\circ\text{C}$ .....	74
Abbildung 4-26 Selektivität zu Wasserstoff in Abhängigkeit vom Umsatz für die APR-reaktion mit Propylenglykol. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Propylenglykol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt_3/Puralox.IW, $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, Trägergas: 6 l/h Argon, $T = 250^\circ\text{C}$ .....	75
Abbildung 4-27 Einfluss der Korngröße des Katalysators auf die Wasserstoffproduktion. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator Pt_3/Aluperl.IW, $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, Trägergas: 20 l/h Argon, $T = 250^\circ\text{C}$ . ....	76
Abbildung 4-28 Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Anzahl an Oberflächenatomen des Platin-Katalysators. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator Pt/Puralox.IW (1, 3, 5, 10 Ma.%), $m_{\text{Kat}} = 300$ mg, $p = 20$ bar, Trägergas: 20 l/h Argon, $T = 250^\circ\text{C}$ . ....	83

Abbildung 4-29 Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich Glycerol durch Variation der Glycerolkonzentration (logarithmische Auftragung). Reaktionsbedingungen: Eduktvolumenstrom: 0,5 ml/min, Katalysator Pt\_3/Puralox.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trärgas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ . ..... 84

Abbildung 4-30 (links) Pseudoreaktionsordnung bezüglich des Gesamtdrucks für die APR-Reaktion von Ethylenglykol und Methanol nach (48).(rechts) Bestimmung der Pseudoreaktionsordnung bezüglich des Gesamtdrucks der APR-Reaktion mit Glycerol (logarithmische Auftragung). Reaktionsbedingungen: Eduktvolumenstrom: 0,5 ml/min, 10 Ma.% Glycerol, Katalysator Pt\_3/Puralox.IW,  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ , Trärgas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ . ..... 85

## 7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1 Vor- und Nachteile der verschiedenen Reformierungsprozesse. ....	8
Tabelle 1-2 Ergebnisse der Testung verschiedener Pt/Träger-Katalysatoren. (Reaktionsbedingungen: 498 K, 29,4 bar, 0,1 ml/min 10 Ma.% wässrige Ethylenglykollösung. ....	24
Tabelle 3-1 Übersicht der verwendeten Trägermaterialien. ....	35
Tabelle 3-2 Übersicht über die verwendeten Precursor der Fa. Heraeus.....	36
Tabelle 3-3 Zinngehalte der präparierten Katalysatoren. ....	36
Tabelle 3-4 Übersicht der für die GC-Analysen verwendeten Module und die dazugehörigen Betriebsparameter. ....	40
Tabelle 3-5 Übersicht über die Kalibrierfaktoren. ....	40
Tabelle 4-1 Ergebnisse der ICP-OES-Untersuchungen für ausgewählte Katalysatoren. ....	42
Tabelle 4-2 Dispersität und Partikelgröße für ausgewählte Platinkatalysatoren mit einem Platingehalt von 3 Ma.%, ermittelt durch $\text{H}_2$ -Chemisorption. ....	43
Tabelle 4-3 Konzentration der Platinsalzlösung und Partikelgröße der daraus durch Imprägnierung hergestellten Katalysatoren. ....	44
Tabelle 4-4 Acidität nach Martin und Duprez und BET-Oberfläche verschiedener oxidischer Trägermaterialien (absteigend geordnet). ....	50
Tabelle 4-5 Wasserstoffselektivitäten, BET-Oberflächen und Porendurchmesser für Pt_3/Oxid-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ , $T = 250^\circ\text{C}$ , $p = 20 \text{ bar}$ , Trärgas: 20 l/h Argon.....	50
Tabelle 4-6 Eigenschaften sowie Umsätze und Wasserstoffselektivitäten für die Pt/Aluminiumoxid-Katalysatoren (Pt-Gehalt 3 Ma.%). ....	51

## Anhang

Tabelle 4-7 Eingesetzte Träger. ....	52
Tabelle 4-8 Vergleich der Wasserstoffselektivitäten für unterschiedlich präparierte Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren (Pt-Gehalt 3 Ma.%). ....	56
Tabelle 4-9 Ergebnisse der Chemisorption für unterschiedlich calcinierte Pt-Katalysatoren (Pt-Gehalt 3 Ma.%). ....	57
Tabelle 4-10 Wasserstoffselektivitäten in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Reaktionsbedingungen: m <sub>Kat</sub> = 300 mg, Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), T = 250°C, p = 20 bar, Trägergas: 6 l/h Argon. ....	57
Tabelle 4-11 Ergebnisse der H <sub>2</sub> -Chemisorption für unterschiedlich lange calcinierte Pt-Katalysatoren (Pt-Gehalt 3 Ma.%, Trägermaterial Puralox). ....	59
Tabelle 4-12 Selektivitäten zu Wasserstoff für Pt-Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung bei gleichem Umsatz (20 %). ....	62
Tabelle 4-13 Verweilzeiten für die APR-Reaktion mit Pt-Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung. ....	63
Tabelle 4-14 Zinngehalte der präparierten Katalysatoren. ....	64
Tabelle 4-15 Elektronegativitäten nach Allred und Rochow. ....	66
Tabelle 4-16 Selektivitäten und TOFs für die Bildung von H <sub>2</sub> für die APR-Reaktion mit Glycerol bei verschiedenen pH-Werten. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt <sub>3</sub> /Puralox.IW, m <sub>Kat</sub> = 300 mg, p = 20 bar, T = 250°C, Trägergas: 20 l/h Argon. ....	72
Tabelle 4-17 Reaktionsgeschwindigkeiten und berechnete Weisz-Moduli für APR-Reaktion mit Katalysatoren unterschiedlicher Korngröße. ....	76
Tabelle 4-18 Dimensionslose Kennzahlen Re und Sh, sowie Stoffübergangskoeffizient $\beta$ für Pt-Aluminiumoxid-Katalysatoren verschiedener Korngröße. ....	81
Tabelle 4-19 Abschätzung der Porendiffusionslimitierung anhand des Weisz-Prater-Kriteriums für Pt <sub>3</sub> /Puralox. ....	81
Tabelle 4-20 Beurteilung der Filmdiffusionslimitierung für die APR-Reaktion an Pt <sub>3</sub> /Puralox. ....	82
Tabelle 4-21 Kriterien für die Abschätzung von Stofftransporteinflüssen. ....	82



### 7.3 Abkürzungsverzeichnis

$M$	<i>molare Masse (g/mol)</i>
$\alpha_{NN}$	Anzahl nächster Nachbarn
APR	Aqueous-Phase-Reforming
BET	Brunauer Emmet und Teller (Auswertungsmethode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche)
$c$	Konzentration (mol/l)
$D$	Dispersität
$d_P$	Porendurchmesser (nm)
$K$	Gleichgewichtskonstante
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k$	Gitterparameter
LHSV	liquid hourly space velocity
$m$	Masse
Ma. %	Massenanteil
$n$	Stoffmenge
$p$	Druck (bar)
PAni	Polyanilin
POX	partielle Oxidation
ppm	parts per million
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit ( $\text{mol min}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ )
$R$	allgemeine Gaskonstante ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
Re	Reynoldszahl
$r_P$	Porenradius
$S$	Selektivität
$Sc$	Schmidtzahl
Sh	Sherwoodzahl
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THPC	Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid

## Anhang

TOF	turnover frequency ( $\text{min}^{-1}$ )
V	Volumen
WGS	Wasser-Gas-Shift
x	Stoffmengenanteil
X	Umsatz (%)
HREELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy

## 7.4 Tabellarische Messwerte

Abbildung 4-1 TEM-Bild (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) für Pt\_3/Puralox.IW.

Partikeldurchmesser (nm)	Häufigkeit	Summe
0,9	4	4
1,1	9	13
1,3	26	39
1,5	69	108
1,7	76	184
1,9	58	242
2,1	37	279
2,3	12	291
2,5	12	303
2,7	6	309
2,9	0	309

Abbildung 4-3 Aktivität der Pt\_5/PAni.Sol-Katalysatoren, Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{Kat} = 140$  mg,  $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 20$  bar, Trägergas: 6 l/h Argon.

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%)	
	Katalysator unbehandelt	Katalysator getempert/reduziert
5	0,01364	0
10	0,01426	0
15	0,01485	0
20	0,0154	0
25	0,01631	0
30	0,01793	0
35	0,01996	0
40	0,02306	0
45	0,02612	0
50	0,02932	0
55	0,03283	0
60	0,03658	0
65	0,04002	0
70	0,04442	0
75	0,04845	0
80	0,05202	0
85	0,05707	0
90	0,06123	0
95	0,06596	0,00394
100	0,07089	0,00988
105	0,07523	0,01662
110	0,07974	0,02415
115	0,08463	0,03089
120	0,08968	0,039
125	0,09415	0,04656
130	0,09865	0,05266
135	0,10359	0,06076
140	0,10862	0,06816
145	0,11344	0,07378
150	0,11846	0,08126
155	0,12341	0,09214
160	0,12814	0,43454
165	0,13319	0,42363
170	0,06333	0,33914
175	0,06048	0,28647
180	0,06052	0,32315
185	0,06412	0,44199
190	0,06783	0,44013
195	0,07245	0,49736
200	0,07662	0,5861

# Anhang

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%)	
	Katalysator unbehandelt	Katalysator getempert/reduziert
205	0,08138	0,50719
210	0,08529	0,55554
215	0,08971	0,51086
220	0,09439	0,66057
225	0,0989	0,62028
230	0,10225	0,62029
235	0,1071	0,55921
240	0,11191	0,52284
245	0,11582	0,5623
250	0,11944	0,72452
255	0,12379	0,69794
260	0,47402	0,70634
265	0,4591	0,61319
270	0,35712	0,66586
275	0,29613	0,59838
280	0,42741	0,65109
285	0,37577	0,83592
290	0,31329	0,72071
295	0,35728	0,81924
300	0,38282	0,765
305	0,32486	0,75388
310	0,29711	0,83496
315	0,40065	0,71556
320	0,34099	0,76372
325	0,42756	0,78707
330	0,37056	0,86815
335	0,45075	0,9288
340	0,39297	0,81444
345	0,43222	0,93147
350	0,43936	0,91295
355	0,38495	0,88411
360	0,4758	0,93568
365	0,41752	0,97991
370	0,47692	0,87585
375	0,41677	0,92925
380	0,47713	0,86874
385	0,46174	0,9553
390	0,47091	1,08484
395	0,50541	1,11152
350	0,47523	1,04956
355	0,4921	0,94683
360	0,53239	0,95192
365	0,49729	1,18331
370	0,5522	1,0763
375	0,54498	1,03981
380	0,54962	1,02213
385	0,57784	1,03111
390	0,52712	1,23921
395	0,57352	1,18084
400	0,51064	1,22668
405	0,01364	1,2185
410	0,01426	1,08771
415	0,01485	1,29046
420	0,0154	1,13731
425	0,01631	1,29223
430	0,01793	1,30242
435	0,01996	1,3052
440	0,02306	1,30752
445	0,02612	1,14939
450	0,02932	1,31375

# Anhang

Abbildung 4-4 Aktivität der Pt<sub>5</sub>/PAni.DPR-Katalysatoren, Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{Kat} = 140$  mg,  $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 20$  bar, Trägergas: 6 l/h Argon.

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%)			
	Katalysator unbehandelt		Katalysator getempert/reduziert	
	Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 1	Zyklus 2
5	0	0	0	0
10	0	0	0	0
15	0	0,00143	0	0,00138
20	0	0,00568	0	0,00356
25	0	0,00968	0	0,0048
30	0	0,0114	0	0,00497
35	0	0,01148	0	0,00484
40	0	0,01104	0	0,00502
45	0	0,01163	0	0,00515
50	0	0,01163	0	0,00531
55	0	0,01179	0	0,00484
60	0	0,01164	0	0,00515
65	0	0,01142	0	0,00504
70	0	0,01163	0	0,00504
75	0	0,01171	0	0,00514
80	0	0,01251	0	0,00587
85	0	0,01518	0	0,00894
90	0	0,02268	0	0,01264
95	0	0,03035	0	0,01694
100	0	0,03729	0	0,02123
105	0	0,04486	0,00141	0,02521
110	0	0,05306	0,00178	0,02882
115	0	0,05964	0,0023	0,03351
120	0	0,06503	0,00287	0,03651
125	0	0,0716	0,0033	0,04124
130	0	0,07701	0,00362	0,04481
135	0	0,08152	0,0048	0,04865
140	0	0,0862	0,00546	0,05225
145	0	0,09095	0,00636	0,05624
150	0	0,09364	0,00621	0,05978
155	0	0,09782	0,00684	0,06433
160	0	0,10212	0,00746	0,06826
165	0	0,10732	0,00829	0,07188
170	0		0,00956	0,07567
175	0		0,01016	0,07986
180	0		0,01078	0,08417
185	0,00167		0,01146	0,08666
190	0,00176		0,01206	0,08925
195	0,00254		0,0121	0,09206
200	0,00269		0,01257	0,09587
205	0,00331		0,01328	0,09932
210	0,00383		0,01351	0,10216
215	0,00438		0,01405	0,10524
220	0,00519		0,01471	0,10826
225	0,00578		0,01585	0,11159
230	0,00648		0,01609	0,11389
235	0,00768		0,01749	0,11689
240	0,0083		0,01868	0,11974
245	0,00939		0,01973	0,12225
250	0,01014		0,0207	0,12487
255	0,01151		0,02138	0,12656
260	0,01182		0,02316	0,12899
265	0,01317		0,02382	0,13132
270	0,01478		0,02536	0,13349
275	0,01568		0,02709	0,13511
280	0,01689		0,02822	0,13853
285	0,01815		0,02997	0,16504

# Anhang

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%)			
	Katalysator unbehandelt		Katalysator getempert/reduziert	
	Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 1	Zyklus 2
290	0,02016		0,03119	0,28301
295	0,02206		0,03315	0,23585
300	0,02405		0,03514	0,20982
305	0,02668		0,03645	0,19643
310	0,02878		0,03718	0,187
315	0,03191		0,03925	0,18246
320	0,03454		0,04086	0,18013
325	0,03718		0,04271	0,17875
330	0,04113		0,0447	0,23483
335	0,04473		0,04634	0,21491
340	0,04842		0,04832	0,20378
345	0,05233		0,05028	0,19995
350	0,05602		0,05284	0,19904
355	0,06005		0,05453	0,19799
360	0,06475		0,05651	0,20526
365	0,06969		0,05939	0,21065
370	0,07442		0,06139	0,22835
375	0,07875		0,0641	0,26418
380	0,08392		0,06704	0,24219
385	0,08879		0,06905	0,232
390	0,09374		0,0728	0,2311
395	0,09828		0,07588	0,23593
400	0,10437		0,07861	0,24072
405	0,10957		0,08128	0,24399
410	0,11446		0,08298	0,24958
415	0,12033		0,08571	0,25255
420	0,12336		0,0878	0,25766
425	0,12668		0,08913	0,26143
430	0,13203		0,09216	0,26504
435	0,13653		0,09405	0,26924
440	0,14115		0,0962	0,2743
445	0,14602		0,09914	0,27707
450	0,15132		0,10205	0,28045
455	0,15648		0,10501	0,28371
460	0,16074		0,10776	0,28705
465	0,16405		0,11022	0,28963
470	0,16672		0,11293	0,29116
475	0,16912		0,11558	0,29193
480	0,1707		0,11831	0,2951
485	0,173		0,12049	0,29649
490	0,17597		0,12314	0,28845
495	0,17819		0,12519	0,28241
500	0,17993		0,12684	0,28419
505	0,18029		0,12942	0,28793
510	0,18292		0,13148	0,2917

Abbildung 4-5 Vergleich der Aktivitäten für Aluminiumoxid- und Polyanilin-geträgerte Pt-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{Kat} = 140$  mg,  $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 20$  bar, Trägergas: 6 l/h Argon.

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%)	
	Pt_5/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Sol	Pt_5/PAni.Sol
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0	0

# Anhang

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%)	
	Pt_5/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Sol	Pt_5/PAni.Sol
35	0	0
40	0	0
45	0	0
50	0	0
55	0	0
60	0	0
65	0	0
70	0	0
75	0	0
80	0,00149	0
85	0,10373	0
90	0,33823	0
95	0,50398	0,00394
100	0,67927	0,00988
105	0,79179	0,01662
110	0,86982	0,02415
115	0,95781	0,03089
120	1,01197	0,039
125	1,10674	0,04656
130	1,13489	0,05266
135	1,22363	0,06076
140	1,26181	0,06816
145	1,31297	0,07378
150	1,37076	0,08126
155	1,4329	0,09214
160	1,43151	0,43454
165	1,48538	0,42363
170	1,55701	0,33914
175	1,61529	0,28647
180	1,652	0,32315
185	1,67535	0,44199
190	1,71442	0,44013
195	1,74841	0,49736
200	1,80438	0,5861
205	1,82134	0,50719
210	1,86991	0,55554
215	1,89771	0,51086
220	1,97659	0,66057
225	1,97799	0,62028
230	2,02514	0,62029
235	2,06946	0,55921
240	2,11192	0,52284
245	2,14173	0,5623
250	2,17245	0,72452
255	2,1746	0,69794
260	2,24305	0,70634
265	2,28852	0,61319
270	2,30997	0,66586
275	2,31266	0,59838
280	2,37933	0,65109
285	2,39913	0,83592
290	2,41402	0,72071
295	2,4579	0,81924
300	2,49666	0,765
305	2,51406	0,75388
310	2,54914	0,83496
315	2,55652	0,71556
320	2,60161	0,76372
325	2,66344	0,78707
330	2,66274	0,86815
335	2,68378	0,9288
340	2,70508	0,81444

# Anhang

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%)	
	Pt_5/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Sol	Pt_5/PAni.Sol
345	2,73755	0,93147
350	2,74663	0,91295
355	2,73415	0,88411
360	2,75447	0,93568
365	2,75831	0,97991
370	2,7568	0,87585
375	2,80687	0,92925
380	2,86015	0,86874
385	2,88358	0,9553
390	2,88011	1,08484
395	2,90648	1,11152
400	2,90495	1,04956
405	2,88906	0,94683
410	2,92985	0,95192
415	2,95499	1,18331
420	2,90792	1,0763
425	2,96075	1,03981
430	2,99224	1,02213
435	2,9504	1,03111
440	2,98397	1,23921
445	2,99871	1,18084
450	3,01812	1,22668
455	3,05647	1,2185
460	3,07336	1,08771
465	3,10871	1,29046
470	3,06436	1,13731
475	3,12359	1,29223
480	3,10189	1,30242
485	3,12618	1,3052
490	3,10638	1,30752
495	3,09517	1,14939
500	3,16452	1,31375
505	3,18464	1,17191
510	3,20799	1,22047
515	3,19184	1,38518
520	3,19866	1,22279
525	3,18796	1,09035
530	3,16725	1,09605
535	3,19373	1,45688
540	3,21927	1,31165
545	3,17915	1,4131
550	3,20995	1,45714
555	3,30419	1,34824
560	3,2846	1,44706
565	3,301	

Abbildung 4-6 Vergleich der Aktivitäten verschiedener Oxid-geträgerter Pt-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{Kat} = 300$  mg,  $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 20$  bar, Trägergas: 20 l/h Argon.

Trägermaterial	$r(\text{H}_2)$ ( $10^{-4}$ mol min <sup>-1</sup> g <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Puralox)	20,11
SiO <sub>2</sub> (Ip)	5,03
SiO <sub>2</sub> (K60)	3,10
ZrO <sub>2</sub>	0,17
NiO	4,94
SnO <sub>2</sub>	0,19
ZrO <sub>2</sub> × H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,85
Al-Si	3,50



## Anhang

Abbildung 4-8 Einfluss der Struktur des Trägers auf die Wasserstoffproduktion.  
 Reaktionsbedingungen:  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ , Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  
 $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 6 l/h Argon.

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffproduktion ( $10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$ )		
	Puralox	$\gamma$ -Aluminiumoxid	Catapal B
0	0	0,1	0
5	0	0,1	0
10	0	0,1	0
15	0	0,1	0
20	0	0,1	0
25	0	0,1	0
30	0	0,1	0
35	0	0,1	0
40	0	0,1	0
45	0	0,1	0
50	0	0,1	0
55	0	0,1	0
60	0	0,1	0
65	0	0,1	0
70	0	0,1	0
75	2,6	0,1	1,8
80	9,3	0,2	7,1
85	14,1	3,0	9,2
90	18,0	4,6	10,8
95	21,0	5,7	13,8
100	23,3	6,4	15,7
105	25,6	7,1	16,5
110	27,8	7,8	17,5
115	30,1	7,9	18,1
120	31,6	8,6	19,0
125	33,2	8,9	19,6
130	35,1	9,3	20,1
135	36,7	9,4	20,9
140	37,9	9,5	21,6
145	39,0	9,7	22,4
150	40,3	9,6	22,8
155	41,1	9,7	23,4
160	42,5	9,9	24,1
165	43,5	9,8	24,5
170	44,4	10,3	25,1
175	45,0	10,2	25,3
180	46,0	10,4	25,6
185	46,8	10,1	25,9
190	47,7	10,6	26,1
195	48,3	10,4	26,4
200	49,3	10,6	26,9
205	49,8	11,2	27,3
210	50,6	11,2	27,6
215	51,1	11,2	27,8
220	51,7	11,4	28,1
225	52,7	11,5	28,3
230	53,2	11,7	28,6
235	53,8	11,7	29,1
240	54,5	11,8	29,5
245	54,9	11,5	29,4
250	55,6	11,8	29,7
255	56,2	11,6	29,9
260	56,7	12,1	30,2
265	57,3	12	30,5
270	58,0	11,7	30,4
275	58,4	12,2	30,5

# Anhang

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffproduktion ( $10^{-3}$ mol min <sup>-1</sup> )		
	Puralox	$\gamma$ -Aluminiumoxid	Catapal B
280	58,7	12,0	31,0
285	59,3	12,1	31,1
290	59,8	12,1	31,1
295	60,1	11,8	31,5
300	60,8	12,0	31,3
305	61,5	11,8	31,8
310	61,8	12,0	32,0
315	62,3	11,9	31,9
320	62,5	11,8	32,2
325	62,9	11,8	32,3
330	63,4	12,1	32,3
335	63,4	12,1	32,3
340	64,0	11,8	32,5
345	64,3	11,9	32,7
350	64,7	12,1	32,8
355	64,9	12,1	32,9
360	65,2	11,8	33,1
365	65,4	11,9	33,0
370	65,8	11,5	33,1
375	66,1	11,4	33,0
380	66,4	11,8	33,3
385	66,4	11,8	33,5
390	67,0	11,5	33,4
395	67,1	11,7	33,3
400	67,4	11,4	33,6
405	67,7	11,6	33,5
410	67,8	11,8	33,6
415	68,1	11,7	33,5
420	68,5	11,7	33,9
425	68,9	11,5	33,8
430	69,1	11,1	33,7
435	69,2	11,4	33,9
440	69,3	11,1	34,0
445	69,5	11,3	33,9
450	69,7	11,3	33,9
455	69,8	11,6	33,9
460	70,3	11,1	34,0
465	70,2	11,1	33,9
470	70,5	11,3	34,2
475	70,7	11,4	34,2
480	71,3	11,3	34,2
485	71,2	11,0	34,1
490	71,6	11,1	34,2
495	71,8	11,1	34,1
500	71,9	11,1	34,1
505	72,2	11,1	34,2
510	72,3	10,9	34,6
515	72,7	11,2	34,4
520	72,9	11,2	34,5
525	73,7	11,2	34,7
530	73,7	10,9	34,8
535	74,0	11,2	34,5
540	74,4	10,6	34,9
545	74,3		34,9
550	74,8		34,8
555	75,0		34,9

# Anhang

Abbildung 4-9 Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von der Art des verwendeten Platin-Salzes. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt\_3/Puralox.IW,  $m_{Kat} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trägergas: 6 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%)			
	Platinnitrat	Platinsulfid	Platinethanolamin	Hexachloroplatinat Dihydrat
0	0	1,3	0	0
5	0	1,3	0	0
10	0	1,2	0	0
15	0	1,2	0	0
20	0	1,2	0	0
25	0	1,2	0	0
30	0	1,2	0	0
35	0	1,2	0	0
40	0	1,1	0	0,3
45	0	1,1	0	1,1
50	0	1,1	0	1,9
55	0	1,0	0	2,5
60	0	1,0	0	2,8
65	0	0,9	0	3,2
70	0	0,9	0	3,4
75	0,4	0,9	0,2	3,7
80	1,1	0,8	0,8	3,9
85	1,3	1,1	1,3	4,0
90	2,1	1,3	2,0	4,2
95	2,6	1,4	2,2	4,4
100	3,3	1,5	2,2	4,6
105	3,6	1,6	2,6	4,7
110	3,5	1,7	2,8	4,9
115	4,1	1,8	3,1	4,9
120	4,4	1,9	3,3	5,0
125	4,6	1,9	3,5	5,2
130	4,7	2,1	3,6	5,2
135	4,7	2,2	3,7	5,4
140	5,0	2,2	3,8	5,4
145	5,0	2,3	4,0	5,5
150	5,1	2,4	4,3	5,6
155	5,3	2,5	4,4	5,7
160	5,4	2,6	4,4	5,8
165	5,4	2,7	4,6	5,8
170	5,6	2,8	4,9	5,9
175	5,8	2,9		5,9
180	5,9	2,9		6,0
185	5,6	3,0		6,0
190	5,9	3,1		6,3
195	6,1	3,1		6,3
200	6,2	3,2		6,3
205	6,2	3,3		6,2
210	6,3	3,4		6,3
215	6,4	3,4		6,4
220	6,5	3,5		6,3
225	6,2	3,6		6,5
230	6,5	3,6		6,5
235	6,6	3,7		6,5
240	6,7	3,8		6,6
245	6,8	3,8		6,6
250	6,8	3,9		
255	6,8	4,0		
260	6,9	4,0		
265	6,7	4,1		
270	6,8	4,1		

# Anhang

Reaktionszeit (min)	Platinnitrat	Wasserstoffgehalt (%)		Hexachloroplatinat
		Platinsulfid	Platinethanolamin	
				Dihydrat
275	6,9	4,2		
280	7,0	4,3		
285	7,0	4,4		
290	7,1	4,4		
295	7,1	4,5		
300	7,2	4,6		
305	7,1	4,7		
310	7,1	4,7		
315	7,2	4,8		
320	7,2	4,9		
325	7,1	4,9		
330	7,2	5,0		
335	7,3	5,1		
340	7,0	5,2		
345	7,3	5,2		
350	7,4	5,3		
355	7,4	5,4		
360	7,4	5,5		
365	7,5	5,5		
370	7,5	5,6		
375	7,4	5,7		
380	7,5	5,8		
385	7,2	5,8		
390	7,4	5,9		
395	7,5	5,9		
400	7,6	6,0		
405	7,4	6,0		
410	7,4	5,9		
415	7,5	6,0		
420	7,6	6,1		
425	7,5	6,0		
430	7,6	5,9		
435	7,6	6,1		
440	7,6	6,2		
445	7,6	6,4		
450	7,6	6,4		
455	7,6	6,7		
460	7,5	6,7		
465	7,3	6,8		
470	7,4	6,9		
475	7,5	7,0	8,3	
480	7,6	7,1	8,3	
485	7,6	7,2	8,4	
490	7,6	7,3	8,5	
495	7,6	7,3	8,5	
500	7,6	7,5	8,5	
505	7,6	7,6	8,6	
510	7,6	7,7	8,6	
515	7,6	7,7	8,7	
520	7,6	7,8	8,7	
525	7,7	7,9		
530	7,6	7,9		
535	7,4	8,0		
540	7,3	8,0		
545	7,6	8,1		
550	7,8	8,2		
555	7,8	8,3		
560	7,8			

## Anhang

Abbildung 4-10 Wasserstoffselektivitäten für unterschiedlich präparierte Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.  
 Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator:  
 Pt\_3/Puralox.,  $m_{Kat} = 300$  mg,  $p = 20$  bar, Trägergas: 6 l/h Argon,  $T = 250^{\circ}\text{C}$ .

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%)	
	Incipient Wetness	Sol-Methode
0	0	0,1
10	0	0,1
20	0	0,1
30	0	0,1
40	0	0,1
50	0	0
60	0	0
70	0	0
80	0,3	0
90	1,1	0,8
100	1,9	1,0
110	2,5	1,4
120	2,8	1,6
130	3,2	1,8
140	3,4	1,9
150	3,7	2,0
160	3,9	2,2
170	4,0	2,3
180	4,2	2,1
190	4,4	2,5
200	4,6	2,7
210	4,7	2,7
220	4,9	2,7
230	4,9	2,8
240	5,0	2,9
250	5,2	3,0
260	5,2	2,9
270	5,4	3,0
280	5,4	3,1
290	5,5	3,1
300	5,6	3,1
310	5,7	3,0
320	5,8	3,1
330	5,8	3,2
340	5,9	3,3
350	5,9	3,2
360	6,0	3,3
370	6,0	3,2
380	6,3	3,3
390	6,3	3,3
400	6,3	3,3
410	6,2	3,3
420	6,3	3,3
430	6,4	3,2
440	6,3	3,3
450	6,5	3,2
460	6,5	3,3
470	6,5	3,3
480	6,6	3,3
490	6,6	3,3
500		3,3
510		3,3
520		3,3

## Anhang

Abbildung 4-13/Abbildung 4-14 Bildungsgeschwindigkeit und TOF für Wasserstoff an Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trärgas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Platingehalt (Ma.-%)	$r(\text{H}_2)$ ( $10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ )	TOF(H <sub>2</sub> ) (min <sup>-1</sup> )
1	1,7	31,9
3	3,5	23,4
5	4,2	22,5
10	4,5	12

Abbildung 4-15 Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung und der Selektivität zu Wasserstoff für Pt-Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trärgas: 6 l/h Argon.

Platingehalt (Ma.-%)	Katalysatormasse (mg)	$r(\text{H}_2)$ ( $10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ )	S(H <sub>2</sub> ) (%)
1	900	2,9	78
3	300	6,3	85
5	180	7,5	94
10	90	9,3	97

Abbildung 4-17 Einfluss von Zinn auf die Aktivität von Pt-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen:  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ , Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 20 \text{ bar}$ , Trärgas: 6 l/h Argon.

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%) Molenbruch Zinn				
	0	0,2	0,4	0,6	0,8
0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0,1
40	0	0	0	0	0,1
50	0	0	0	0	0,3
60	0	0	0	0	0,1
70	0	0	0	0	0,1
80	2,1	1,4	0,3	0	0,5
90	4,6	2,8	1,2	0	0,4
100	6,3	3,6	1,6	0	0,2
110	7,4	4,2	2	0,2	0,2
120	8,5	4,8	2,2	0,1	0,5
130	9,2	5,4	2,4	0,1	0,4
140	9,8	5,8	2,5	0,3	0,3
150	10,3	6,2	2,6	0,2	0,4
160	10,8	6,5	2,7	0,3	0,5
170	11,2	6,8	2,8	0,3	0,4
180	11,5	7	2,9	0,2	0,3
190	11,8	7,3	3	0,4	0,4
200	12	7,5	3	0,3	0,5
210	12,3	7,7	3,1	0,3	0,4
220	12,5	7,9	3,1	0,4	0,4
230	12,7	8,1	3,2	0,3	0,5
240	12,8	8,3	3,2	0,3	0,4
250	13	8,5	3,3	0,5	0,3
260	13,1	8,7	3,2	0,4	0,3
270	13,2	8,9	3,3	0,3	0,6

## Anhang

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%) Molenbruch Zinn				
	0	0,2	0,4	0,6	0,8
280	13,3	9	3,3	0,5	
290	13,4	9,1	3,3	0,4	
300	13,5	9,3	3,4	0,3	
310	13,1	9,5	3,3	0,5	
320	13,1	9,6	3,4	0,4	
330	13,5	9,7	3,4	0,3	
340	13,3	9,8	3,4	0,5	
350	13,8	9,9	3,4	0,4	
360	13,8	10	3,3	0,3	
370	13,7	10,1		0,4	
380	13,7	10,2		0,4	
390	13,7	10,2		0,3	
400	13,6	10,3		0,3	
410	13,6	10,4		0,5	
420	13,6	10,5		0,4	
430	13,6	10,6		0,3	
440	13,6	10,6		0,3	
450	13,5	10,7		0,5	
460	13,5	10,8			

Abbildung 4-18 Abhängigkeit der Wasserstoffbildungsgeschwindigkeit und –selektivität von der Glycerolkonzentration. Reaktionsbedingungen: Eduktvolumenstrom 0,5 ml/min, Katalysator Pt\_3/Puralox.IW,  $m_{Kat} = 300$  mg,  $p = 20$  bar, Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Glycerolkonzentration (Ma.%)	$r(\text{H}_2)$ ( $10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{Kat}^{-1}$ )	$S(\text{H}_2)$ (%)
10	1,5	87
20	1,4	88
30	1,3	83
40	1,6	85

Abbildung 4 19 Volumenanteile für die gasförmigen Nebenprodukte in Abhängigkeit von der Glycerol-konzentration. Reaktionsbedingungen: Eduktvolumenstrom 0,5 ml/min, Katalysator Pt\_3/Puralox.IW,  $m_{Kat} = 300$  mg,  $p = 20$  bar, Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Glycerolkonzentration (Ma.%)	Volumenanteil (%)		
	Methan	CO	CO <sub>2</sub>
10			
20			
30			
40			

Abbildung 4-20 Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von unterschiedlichen Füllmaterialien. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min),  $m_{Kat} = 300$  mg,  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 20$  bar, Trägergas: 6 l/h Argon.

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%)	
	Galsperlen	Glaswolle
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0

# Anhang

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%)	
	Galsperlen	Glaswolle
30	0	0
35	0	0
40	0	0
45	0	0
50	0	0
55	0	0
60	0	0
65	0	0
70	0	0
75	0,5	0,4
80	1,5	1,4
85	2,3	2,2
90	3,2	2,8
95	4	3,2
100	4,6	3,6
105	5,3	3,9
110	5,6	4,2
115	6,2	4,6
120	6,4	4,8
125	6,6	5,1
130	6,9	5,4
135	7,3	5,6
140	7,6	5,8
145	8	6
150	8,3	6,2
155	8,6	6,3
160	8,9	6,5
165	9,2	6,6
170	9,4	6,8
175	9,6	6,9
180	9,8	7
185	10	7,2
190	10,1	7,3
195	10,2	7,4
200	10,5	7,5
205	10,7	7,6
210	10,9	7,7
215	11	7,8
220	11,2	7,9
225	11,3	8,1
230	11,4	8,1
235	11,5	8,2
240	11,6	8,3
245	11,8	8,4
250	11,9	8,5
255	12	8,6
260	12,1	8,7
265	12,1	8,8
270	12,3	8,9
275	12,3	8,9
280	12,4	9
285	12,4	9,1
290	12,5	9,1
295	12,6	9,2
300	12,7	9,3
305	12,7	9,4
310	12,8	9,5
315	12,8	9,5
320	12,9	9,6
325	13	9,6
330	13	9,7
335	13,1	9,7



# Anhang

Reaktionszeit (min)	Wasserstoffgehalt (%)	
	Galsperlen	Glaswolle
340	13,1	9,8
345	13,2	9,8
350	13,2	9,9
355	13,3	9,9
360	13,3	10
365	13,4	10
370	13,4	10,1
375	13,5	10,1
380	13,5	10,2
385	13,5	10,2
390	13,5	10,2
395	13,6	10,3
400	13,6	10,3
405	13,6	10,4
410	13,7	10,4
415	13,7	10,4
420	13,7	10,5
425	13,6	10,5
430	13,6	10,6
435	13,6	10,6
440	13,6	10,6
445	13,6	10,6
450	13,7	10,7
455	13,6	10,7
460	13,6	10,8
465	13,6	10,7
470	13,6	10,8
475	13,6	10,8
480	13,4	10,9
485	13,7	10,9
490	13,9	10,9
495	13,5	11
500	13,5	11
505	13,5	11
510	13,5	11,1
515	13,7	11,1
520	13,7	11,2
525	13,8	11,3
530	13,8	11,3
535	13,9	11,3

Abbildung 4-21 Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von der Temperatur.  
 Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator:  
 Pt<sub>5</sub>/Puralox.IW, m<sub>Kat</sub> = 300 mg, p = 20 bar, Trägergas: 6 l/h Argon.

Reaktionszeit (min)	Temperatur (°C)	
	220	250
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0	0
35	0	0
40	0	0
45	0	0
50	0	0
55	0	0
60	0	0

# Anhang

Reaktionszeit (min)	Temperatur (°C)	
	220	250
65	0	0
70	0	0
75	0	0,1
80	0	0,7
85	0,4	1,1
90	0,5	1,5
95	0,6	1,8
100	0,6	1,9
105	0,6	2,1
110	0,7	2,3
115	0,7	2,5
120	0,8	2,7
125	0,9	2,9
130	0,9	3
135	0,9	3,2
140	0,9	3,4
145	1	3,5
150	1	3,6
155	1,1	3,7
160	1	3,8
165	1,2	4
170	1,1	4,1
175	1,2	4,2
180	1,2	4,3
185	1,3	4,4
190	1,3	4,5
195	1,3	4,6
200	1,3	4,6
205	1,4	4,7
210	1,3	4,8
215	1,3	4,9
220	1,4	4,9
225	1,4	5
230	1,4	5,1
235	1,5	5,1
240	1,5	5,2
245	1,6	5,3
250	1,6	5,3
255	1,5	5,4
260	1,5	5,4
265	1,7	5,5
270	1,6	5,5
275	1,7	5,6
280	1,7	5,6
285	1,7	5,7
290	1,7	5,7
295	1,7	5,8
300	1,7	5,8
305	1,7	5,8
310	1,8	5,9
315	1,8	5,9
320	1,8	6
325	1,8	6
330	1,8	6
335	1,8	6
340	1,8	6,1
345	1,8	6,1
350	1,9	6,1
355	1,8	6,2
360	1,9	6,2
365	1,9	6,2
370	1,9	6,2

## Anhang

Reaktionszeit (min)	Temperatur (°C)	
	220	250
375	1,9	6,2
380	1,9	6,3
385	2	6,3
390	1,9	6,3
395	1,9	6,3
400	1,9	6,3
405	2	6,3
410	2	6,4
415	2	6,3
420	2	6,4
425	2	6,4
430	2	6,4
435	2	6,4
440	2	6,4
445	2,1	6,5
450	2,1	6,5
455	2,1	6,4
460	2,1	6,5
465	2,1	6,6
470	2,1	6,5
475	2,2	6,5
480	2,1	6,5
485	2,1	6,5
490	2,1	6,5
495	2,1	6,6
500	2,2	6,6
505	2,2	
510	2,1	
515	2,2	

Abbildung 4-22 Abhängigkeit der TOF(H<sub>2</sub>) und der CO-Entwicklung vom Druck. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW, m<sub>Kat</sub> = 300 mg, T = 250°C, Trägergas: 20 l/h Argon.

Druck (bar)	TOF (H <sub>2</sub> ) (min <sup>-1</sup> )	CO-Produktion (mol/min)
4	14,8	23,6
17,5	19,5	4,3
21	28	2,6
25	39,3	1,3
28	41,2	0,8
31,5	29,2	0,4
35	12,5	23,6
40	5	4,3
45	3,1	2,6

Abbildung 4-23 Bildungsgeschwindigkeit für Wasserstoff für die APR-Reaktion mit Glycerol bei verschiedenen pH-Werten. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW, m<sub>Kat</sub> = 300 mg, p = 20 bar, T = 250°C, Trägergas: 20 l/h Argon.

Zeit (min <sup>-1</sup> )	r(H <sub>2</sub> ) (10 <sup>-3</sup> mol min <sup>-1</sup> g <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> )		
	pH 2	pH 7	pH 9
0	0	0	0
10	0	0	--
20	0	0	--
30	0	0	--
40	0	0	--

# Anhang

Zeit (min <sup>-1</sup> )	r(H <sub>2</sub> ) (10 <sup>-3</sup> mol min <sup>-1</sup> g <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> )		
	pH 2	pH 7	pH 9
50	0	0	0
60	0	0	0
70	0	0	0
80	0,8	0,6	0
90	1,6	1,1	0,5
100	1,9	1,3	0,7
110	2,1	1,3	1
120	2,1	1,4	1
130	2,1	1,4	1
140	2	1,4	1
150	1,9	1,4	1
160	1,9	1,4	1,1
170	1,9	1,4	1,1
180	1,8	1,4	1,1
190	1,7	1,4	1,1
200	1,7	1,4	1,1
210	1,6	1,4	1,2
220	1,5	1,4	1,1
230	1,5	1,4	1,1
240	1,4	1,4	1,1
250	1,4	1,4	1,2
260	1,3	1,4	1,2
270	1,2	1,4	1,2
280	1,1	1,4	1,2
290	1,1	1,4	1,2
300	1	1,4	1,2
310	1	1,4	1,2
320	0,9	1,4	1,3
330	0,8	1,4	1,3
340	0,8	1,4	1,3
350	0,8	1,4	1,3
360	0,7	1,5	1,3
370	0,7	1,5	1,3
380	0,7	1,4	1,3
390		1,5	1,3
400			1,3
410			1,4
420			1,3

Abbildung 4-24 Selektivitäten für die Bildung von Alkanen für die APR-Reaktion mit Glycerol bei verschiedenen pH-Werten. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW, m<sub>Kat</sub> = 300 mg, p = 20 bar, T = 250°C, Trägergas: 20 l/h Argon.

Zeit (min <sup>-1</sup> )	pH 2		Anteil (%)	pH 9
	Methan	Ethan	pH 7 Methan	
0	0	0	0	0
10	0	0	0	0
20	0	0	0	0
30	0	0	0	0
40	0	0	0	0
50	0	0	0	0
60	0	0	0	0
70	0	0	0	0
80	0	0	0	0
90	0,1	0,1	0,1	0,1
100	0,1	0,1	0,1	0,1
110	0,1	0,1	0,1	0,1

# Anhang

Zeit (min <sup>-1</sup> )	pH 2		Anteil (%)	pH 9
	Methan	Ethan	pH 7 Methan	
120	0,1	0,1	0,2	0,1
130	0,1	0,1	0,1	0,1
140	0,1	0,1	0,2	0,1
150	0,1	0,1	0,2	0,1
160	0,1	0,1	0,1	0,1
170	0,1	0,1	0,1	0,1
180	0,1	0,1	0,2	0,1
190	0,1	0,1	0,1	0,1
200	0,1	0,1	0,2	0,1
210	0,1	0,1	0,1	0,1
220	0,1	0,1	0,2	0,1
230	0,1	0,1	0,2	0,1
240	0	0,1	0,2	0,1
250	0,1	0,1	0,2	0,1
260	0,1	0,1	0,2	0,1
270	0,1		0,2	0,1
280	0,1		0,2	0,1
290	0		0,2	0,1
300	0,1		0,2	0,1
310	0,1		0,2	0,1
320	0,1		0,2	0,1
330	0,1		0,2	0,1
340	0,1		0,2	0,1
350	0,1		0,2	0,1
360	0,1		0,2	0,1
370	0,1		0,2	0,1
380	0,1		0,2	0,1
390			0,2	0,1
400				0,1
410				0,2
420				0,2

Abbildung 4-25 Wasserstoffentwicklung für die APR Reaktion mit Rohglycerin.  
 Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Rohglycerin in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator:  
 Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW, m<sub>Kat</sub> = 300 mg, p = 20 bar, Trägergas: 6 l/h Argon, T = 250°C.

Reaktionszeit (min <sup>-1</sup> )	Wasserstoffgehalt (%)
5	0
10	0
15	0
20	0
25	0
30	0
35	0
40	0
45	0
50	0
55	0
60	0
65	0
70	0
75	0
80	0
85	0,3
90	0,8
95	1,3
100	1,6
105	2
110	2,6

# Anhang

Reaktionszeit (min <sup>-1</sup> )	Wasserstoffgehalt (%)
115	2,9
120	3,1
125	3,3
130	3,5
135	3,6
140	3,8
145	3,9
150	4
155	4,2
160	4,3
165	4,4
170	4,5
175	4,5
180	4,6
185	4,6
190	4,7
195	4,7
200	4,7
205	4,7
210	4,6
215	4,6
220	4,6
225	4,5
230	4,5
235	4,4
240	4,3
245	4,3
250	4,2
255	4,1
260	4
265	3,9
270	3,9
275	3,8
280	3,7
285	3,6
290	3,5
295	3,5
300	3,4
305	3,3
310	3,3
315	3,2
320	3,1
325	3
330	3
335	2,9
340	2,9
345	2,8
350	2,7
355	2,7
360	2,7
365	2,6
370	2,5
375	2,5
380	2,5
385	2,3
390	2,4
395	2,3
400	2,2
405	2,2
410	2,2
415	2,1
420	2,1
425	2

# Anhang

Reaktionszeit (min <sup>-1</sup> )	Wasserstoffgehalt (%)
430	2,1
435	2
440	2
445	1,9
450	1,9
455	1,9
460	1,8
465	1,8
470	1,8
475	1,8
480	1,7
485	1,7
490	1,7
495	1,6
500	1,6
505	1,5
510	1,5
515	1,5
520	1,5

Abbildung 0-1 Selektivität zu Wasserstoff in Abhängigkeit vom Umsatz für die APR-reaktion mit Propylenglykol. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.% Propylenglykol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator: Pt\_3/Puralox.IW, mKat = 300 mg, p = 20 bar, Trägergas: 6 l/h Argon, T = 250°C.

Umsatz Propylenglykol (%)	S(H <sub>2</sub> ) (%)
5,1	0
5,6	0
5,3	0
5,1	0
5,6	0
5,6	0
5,1	0
5,3	0
5,9	0
5,6	0
5,7	0
5,4	0
5,1	0
5,3	0
5,2	85,8
7,9	93,2
16,0	132,4
22,1	105,1
33,1	91,4
45,2	87,5
49,0	95,6
54,7	82,6
58,9	81,4
62,5	86,7
69,3	80,6
70,6	78,8
71,9	78,9
75,4	79,6
77,4	78,3
79,2	78,5
81,0	78,8
82,1	78,8
83,3	78,4
84,8	78,2
84,7	82,0
87,0	77,8

# Anhang

Umsatz Propylenglykol (%)	S(H2) (%)
87,1	81,7
88,0	79,6
88,0	80,9
90,5	79,4
91,5	80,5
88,8	86,0
90,7	82,9
92,7	80,5
92,8	81,1
93,2	81,0
93,3	82,2
94,2	82,2
93,9	84,1
96,0	83,3
95,9	82,3
93,7	86,4
92,6	88,0
96,0	82,0
94,7	85,3
94,0	86,5
97,1	84,2
98,7	85,1
97,1	86,2
96,8	85,2
98,5	84,5
95,4	88,1
94,9	88,9
95,8	85,0
96,2	85,0
97,5	84,5
96,9	84,8
94,4	90,5
98,8	84,6
97,6	85,0
94,8	89,7
98,0	85,3
95,4	90,7
97,4	89,0
95,7	91,0
98,4	87,2
96,6	89,3
96,1	91,7
96,4	90,9
98,1	87,0
98,3	87,3
98,1	90,6
100,5	88,6
97,1	91,2
100,2	89,7
96,8	91,4
96,3	91,6
96,8	90,7
96,6	92,1
97,1	92,1
96,0	95,3
97,2	93,3
96,5	93,9
97,2	94,0
96,3	94,5
97,8	94,1
96,4	96,2
96,1	97,8
97,4	95,7



## Anhang

Umsatz Propylenglykol (%)	S(H <sub>2</sub> ) (%)
96,2	100,8
98,1	96,1
97,8	97,1
97,6	97,0
97,9	97,5
97,8	98,1
98,2	97,5
96,9	98,8

Abbildung 4-27 Einfluss der Korngröße des Katalysators auf die Wasserstoffproduktion. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator Pt<sub>3</sub>/Aluperl.IW,  $m_{Kat} = 300$  mg,  $p = 20$  bar, Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Korngröße (mm)	$r$ ( $10^{-3}$ mol min <sup>-1</sup> g <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> )
<0,063	2,61
0,063 – 0,2	1,13
0,2 – 0,5	0,67
0,5 – 1,0	0,51

Abbildung 4-28 Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Anzahl an Oberflächenatomen des Platin-Katalysators. Reaktionsbedingungen: Edukt: 10 Ma.-% Glycerol in Wasser (0,5 ml/min), Katalysator Pt/Puralox.IW (1, 3, 5, 10 Ma.-%),  $m_{Kat} = 300$  mg,  $p = 20$  bar, Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

$n_{Pt(OF)}$ (mmol)	$r$ ( $10^{-3}$ mol min <sup>-1</sup> g <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> )
0,009	1,00
0,026	2,01
0,032	2,39
0,065	2,57

Abbildung 4-29 Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich Glycerol durch Variation der Glycerol-konzentration. Reaktionsbedingungen: Eduktvolumenstrom: 0,5 ml/min, Katalysator Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW,  $m_{Kat} = 300$  mg,  $p = 20$  bar, Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

c(Gly) (mol/l)	TOF(H <sub>2</sub> ) (min <sup>-1</sup> )
1,1	15,7
2,2	14,9
3,3	14,5
4,4	17,3

Abbildung 4-30(rechts) Bestimmung der Pseudoreaktionsordnung bezüglich des Gesamtdrucks der APR-Reaktion. Reaktionsbedingungen: Eduktvolumenstrom: 0,5 ml/min, 10 Ma.-% Glycerol, Katalysator Pt<sub>3</sub>/Puralox.IW,  $m_{Kat} = 300$  mg, Trägergas: 20 l/h Argon,  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Druck (bar)	TOF(H <sub>2</sub> ) (min <sup>-1</sup> )
4	9
17,5	20
21	28
25	39
28	41
31,5	30

## 7.5 Übersicht der präparierten Katalysatoren

	Methode	Calcinierung				Reduktion (in situ)		Bemerkung
		Temperatur (°C)	Luftstrom (SKT)	Menge (g)	Dauer (h)	Temperatur (°C)	Dauer (h)	
Pt_3/Catapal B (unbehandelt)	IW	260	100		2	250	2	Träger unbehandelt
Pt_3/Catapal B (350)	IW	260	100		2	250	2	Träger vorher 3h bei 350°C unter Luft calciniert (100 SKT)
Pt_3/Catapal B (550)	IW	260	100		2	250	2	Träger vorher 3h bei 550°C unter Luft calciniert (100 SKT)
Pt_3/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IW	260	100		2	250	2	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Alfa Aesar, LOT G02M05, (039812)
Pt_3/Puralox	IW	260	100		2	250	2	Puralox Sasol HP14/150, LOT B13613, (574100) gemischt gamma-delta-theta-Phase
Ni_3/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IW	260	100		2	250	2	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Alfa Aesar, LOT G02M05, (039812)
Ni_3/Cu_1/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IW	260	100		2	250	2	präpariert aus Katalysator 6
Pt_3/Puralox.260	IW	260	100	1,0321	4	250	2	Aufheizdauer 3h
Pt_3/Puralox.300	IW	300	100	1,0383	4	250	2	3h 31min
Pt_3/Puralox.400	IW	400	100	1,0473	4	250	2	4h 47min
Pt_3/Puralox.500	IW	500	100	1,0427	4	250	2	6h 4min
Pt_3/Puralox.600	IW	600	100	0,9785	4	250	2	7h 20min
Pt_3/Puralox.260	IW	260	100		2	250	2	
Pt_3/Sn_7,30/Puralox.260	IW	260	100		2	250	2	x(Sn) = 0,8
Pt_3/Sn_2,74/Puralox.260	IW	260	100		2	250	2	x(Sn) = 0,6
Pt_3/Sn_1,22/Puralox.260	IW	260	100		2	250	2	x(Sn) = 0,4
Pt_3/Sn_0,46/Puralox.260	IW	260	100		2	250	2	x(Sn) = 0,2
Pt_3/Puralox	IW	260	100		2	250	2	
Pt_1/Puralox	IW	260	100		2	250	2	
Pt_5/Puralox	IW	260	100		2	250	2	
Pt_10/Puralox	IW	260	100		2	250	2	
Pt_3/Puralox.Nitrat	IW	260	100		2	250	2	Pt(II)-nitrat, Heraeus 15,22%, Charge 110/06, 25.08.06

	Methode	Calcinierung				Reduktion (in situ)		Bemerkung
		Temperatur (°C)	Luftstrom (SKT)	Menge (g)	Dauer (h)	Temperatur (°C)	Dauer (h)	
Pt_3/Puralox.Ethanolamin	IW	260	100		2	250	2	Pt-Ethanolamin, Heraeus 8,71%, Charge CP31316, 02.03.05
Pt_3/Puralox.Sulfit	IW	260	100		2	250	2	Pt-Sulfit, Heraeus 9,41%, Charge CPI-12205, 02.03.05
Pt_3/Puralox.Säure	IW	260	100		2	250	2	Hexachloroplatinsäure Dihydrat, Heraeus, Charge, calc. 500°C, 2h
Pt_3/Puralox.Säure	Sol	260	100		2	250	2	
Pt_3/Puralox.IW	IW	260	100		2	250	2	24.01.2008
Pt_1/Puralox	IW	260	100		2	250	2	1,5033 g Träger, 33,1 mg TAPN
Pt_5/Puralox	IW	260	100		2	250	2	1,5034 g Träger, 150,4 mg TAPN
Pt_3/Aluperl.a	IW	500	100		2	250	2	1 g Träger, < 0,063 mm
Pt_3/Aluperl.b	IW	500	100		2	250	2	1 g Träger, 0,063-0,2 mm
Pt_3/Aluperl.c	IW	500	100		2	250	2	1 g Träger, 0,2-0,5 mm
Pt_3/Aluperl.d	IW	500	100		2	250	2	1 g Träger, 0,5-1 mm

## 7.6 Auswertungsbeispiel

### 7.6.1 Berechnung der Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten im Produktgas

Der gasförmige Produktstrom aus dem Reaktor wird mittels GC analysiert. Hierzu wird der Micro-GC der Firma HP verwendet. Im Gerät sind drei Säulen mit jeweils einem WLD eingebaut. Zur Trennung von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  wird eine Molsieb 5A-Säule und zur Trennung von Methan und  $\text{CO}_2$  eine Poraplot U-Säule benutzt. Abbildung 7-1 zeigt jeweils ein Beispiel-Chromatogramm.

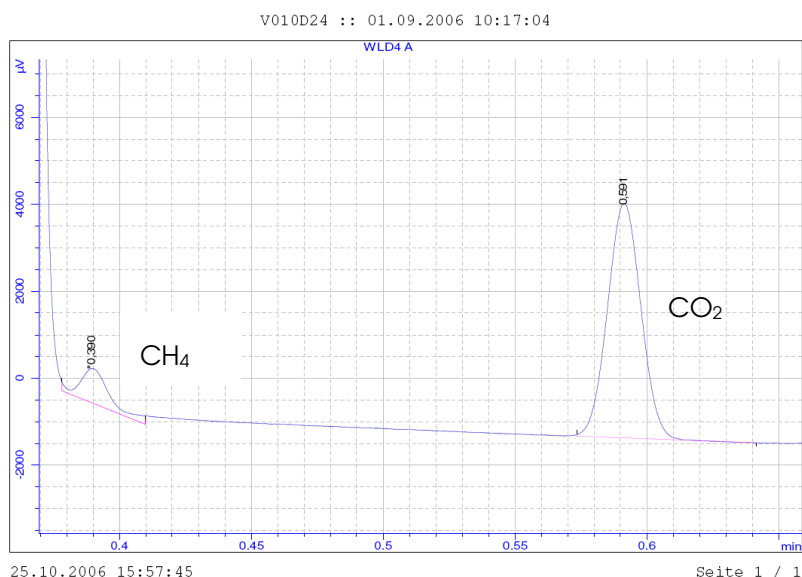
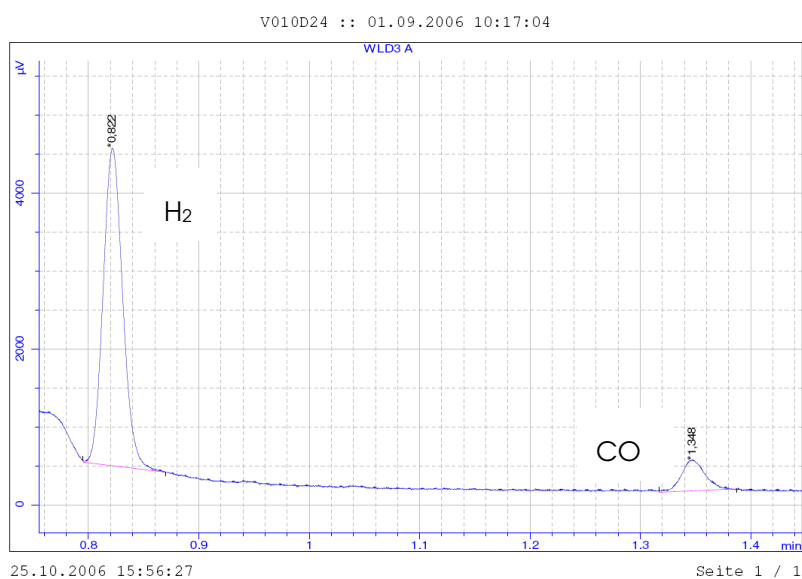


Abbildung 7-1 Beispiel-Chromatogramme für die Trennung von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  (oben) und Methan und  $\text{CO}_2$  (unten).

## Anhang

Mit Hilfe der entsprechenden Kalibrierfaktoren (Tabelle 7-0-1) können über Gleichung 7-1 aus den Peakflächen der einzelnen Komponenten die jeweiligen Volumenanteile im Produktstrom bestimmt werden.

$$\text{Vol\%} = \text{Fläche} \cdot B$$

$B$  =Kalibrierfaktor

Gleichung 7-1

**Tabelle 7-0-1 Übersicht über die Kalibrierfaktoren.**

Produkt	Kalibrierfaktor $B$
H <sub>2</sub>	107014
CO <sub>2</sub>	39737
CO	5362
Methan	25329

Über den am Reaktorausgang gemessenen Volumenstrom (0,284 l/min) können nun die Volumenanteile der einzelnen Komponenten ausgerechnet werden (Gleichung 7-2).

$$V_j = \text{Vol\%} \cdot V$$

$V$  = Volumenstrom (l/min)

Gleichung 7-2

$V_j$  = Volumenstrom der einzelnen Komponenten (l/min)

**Tabelle 7-1-2 Beispiel zur Berechnung der Volumenströme der einzelnen Komponenten im Produktstrom.**

Flächen aus Chromatogramm			Berechnete Volumen%			Volumenströme [l/min]		
H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
2998	420	65	0,028	0,011	0,012	0,008	0,003	0,003
2977	425	70	0,028	0,011	0,013	0,008	0,003	0,004
2955	415	89	0,028	0,010	0,017	0,008	0,003	0,005
2959	435	64	0,028	0,011	0,012	0,008	0,003	0,003
2967	476	44	0,028	0,012	0,008	0,008	0,003	0,002
2953	458	69	0,028	0,012	0,013	0,008	0,003	0,004
2941	418	51	0,027	0,011	0,009	0,008	0,003	0,003
2943	420	78	0,028	0,011	0,014	0,008	0,003	0,004
2967	430	57	0,028	0,011	0,011	0,008	0,003	0,003
2945	412	49	0,028	0,010	0,009	0,008	0,003	0,003
2957	421	81	0,028	0,011	0,015	0,008	0,003	0,004
2973	442	79	0,028	0,011	0,015	0,008	0,003	0,004

Unter Annahme idealen Verhaltens wird dann der entsprechende Stoffmengenstrom berechnet (Gleichung 7-3).

$$\dot{n}_j = \frac{p \dot{V}_j}{RT}$$

$p$  = Druck am Reaktorausgang (mbar)

$\dot{V}_j$  = Volumenstrom der einzelnen Komponenten (l/min)

Gleichung 7-3

$R_j$  = allgemeine Gaskonstante ( $8,314 \frac{\text{l} \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ )

$T$  = Temperatur (K)

Die Stoffmengenanteile  $x_j$  der einzelnen Komponenten ohne die Berücksichtigung des Trärgases berechnen sich nach:

$$x_j = \frac{\dot{n}_j}{\sum \dot{n}_i}$$

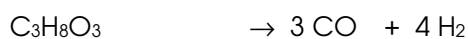
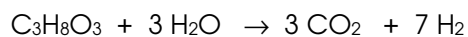
Gleichung 7-4

**Tabelle 7-1-3 Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten, berechnet nach Gleichung 7-4.**

Stoffmengenanteile [%]		
H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
55	21	24
54	21	25
51	19	30
55	22	24
58	25	17
53	22	25
58	22	20
52	20	28
56	22	21
58	22	20
52	20	28
52	21	28

### 7.6.2 Berechnung der Selektivitäten

Die Berechnung der Selektivität zu Wasserstoff erfolgt über die gebildeten Mengen CO und CO<sub>2</sub>. Nach den Reaktionsgleichungen



ergibt sich:

$$n_{\text{H}_2, \text{max}} = \frac{7}{3} n_{\text{CO}_2} + \frac{4}{3} n_{\text{CO}}$$

Gleichung 7-5

Die Selektivität zu Wasserstoff berechnet sich dann nach:

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2, \max}}$$

Gleichung 7-6

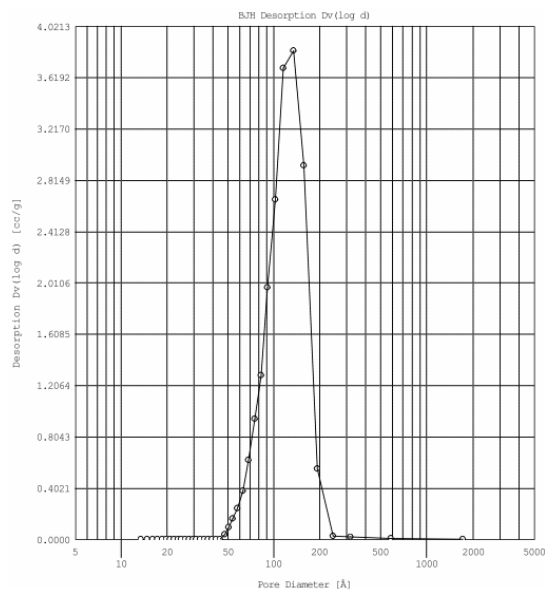
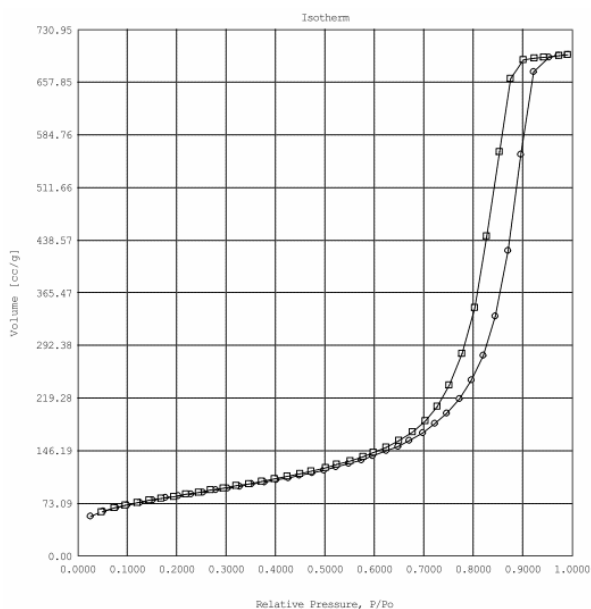
Tabelle 7-1-4 Beispiel zu Berechnung der Stoffmengenanteile und Selektivitäten.

Stoffmengen [mol]				S(H <sub>2</sub> )
H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2, max</sub>	[%]
0,000058	0,000022	0,000025	0,000084	69
0,000057	0,000022	0,000027	0,000088	65
0,000057	0,000022	0,000034	0,000096	60
0,000057	0,000023	0,000025	0,000086	67
0,000057	0,000025	0,000017	0,000080	71
0,000057	0,000024	0,000027	0,000091	63
0,000057	0,000022	0,000019	0,000077	74

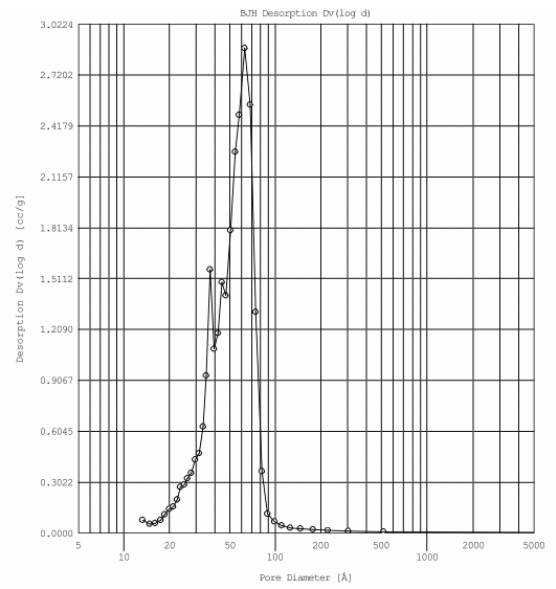
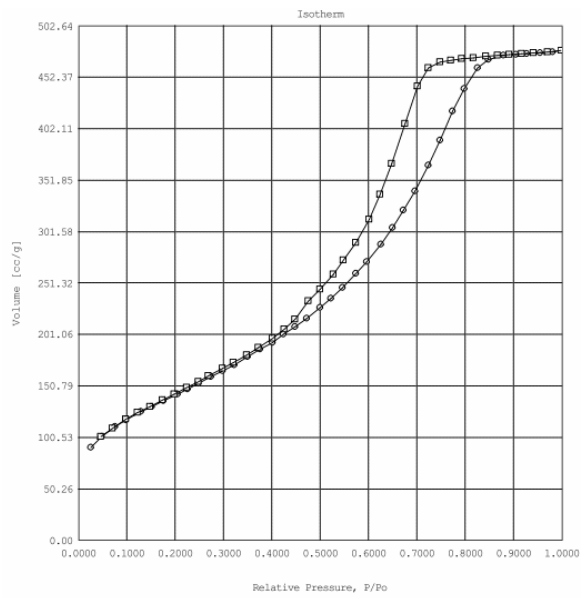
## 7.7 Physisorptionsergebnisse für ausgewählte Trägermaterialien

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte mittels N<sub>2</sub>-Physisorption. Im Folgenden sind die erhaltenen Isothermen (jeweils links) und die daraus abgeleiteten Porengrößenverteilungen nach der BJH-Methode dargestellt.

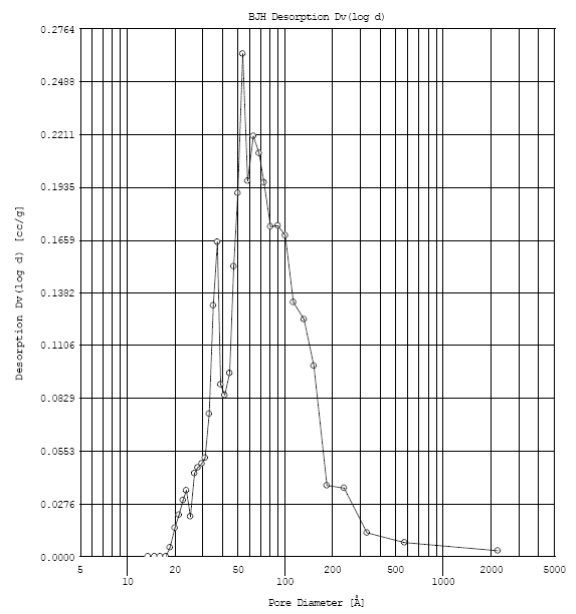
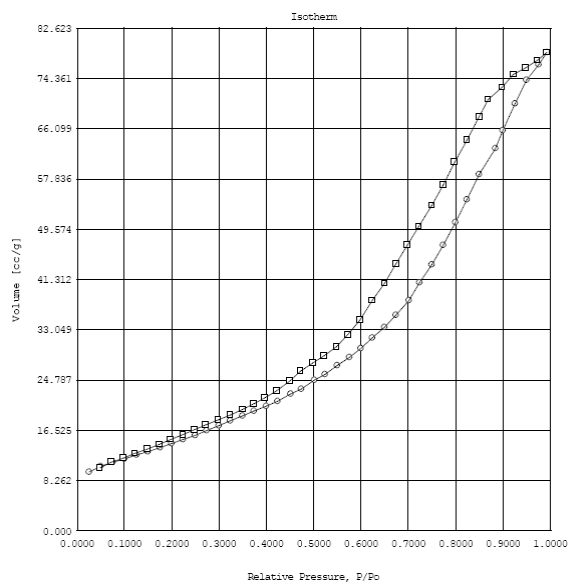
*SiO<sub>2</sub> large pore (lp)*



## SiO<sub>2</sub> Kieselgel 60 (K60)

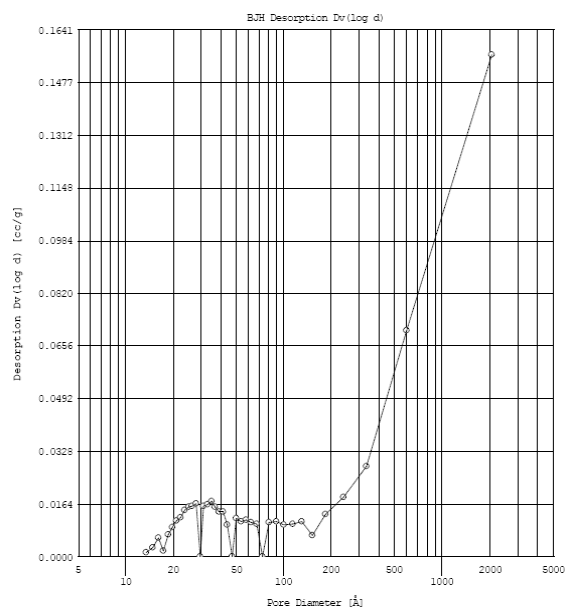
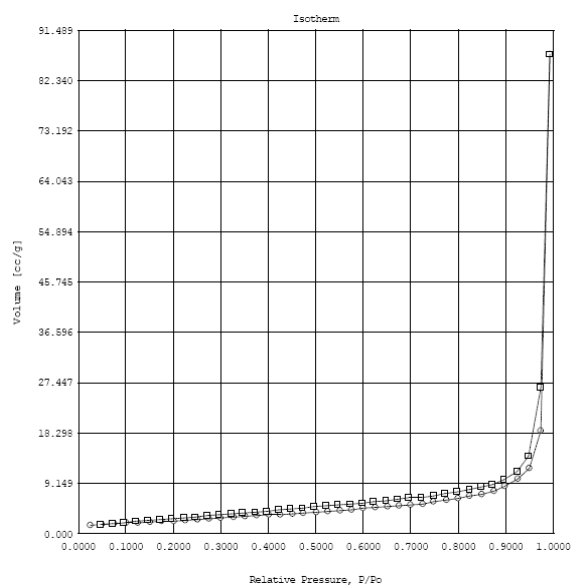


## NiO

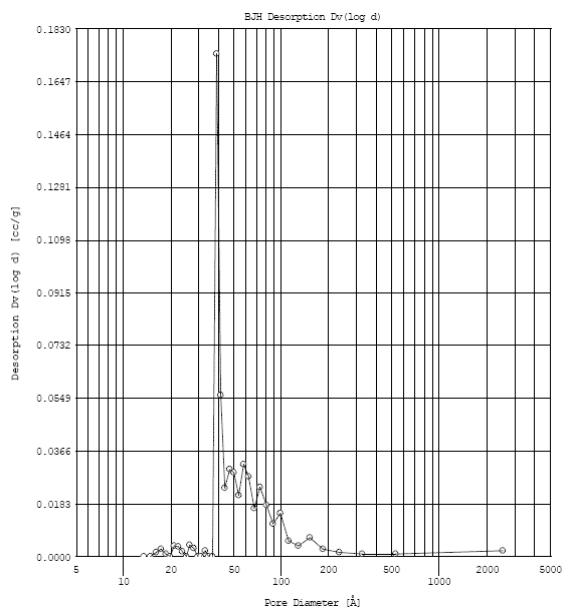
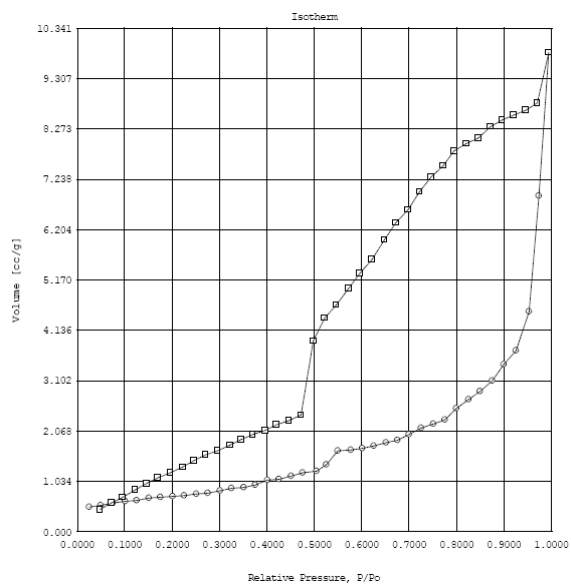




## SnO<sub>2</sub>



## ZrO<sub>2</sub>



Kerstin Lehnert

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ausgeführt habe.

Pfungstadt, 13.12.2010

---

Kerstin Lehnert

Kerstin Lehnert

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Pfungstadt, 13.12.2010

---

Kerstin Lehnert

# LEBENS LAUF

## Persönliches

Name Kerstin Lehnert  
Geburtsdatum und -ort 03. Januar 1978 in Borna

## Studium und Ausbildung

seit Jan 2006 **Promotion, TU Darmstadt**  
Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus am Institut für Technische Chemie zum Thema "*Erzeugung von Wasserstoff aus Glycerol durch Aqueous-Phase-Reforming*"

Okt 1999 – Aug 2005 **Studium der Chemie, TU Darmstadt**  
Schwerpunkte Organische und Technische Chemie/Katalyse  
Abschluss Diplom Ingenieurin (Note *gut*)  
Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie mit dem Thema "*Selektive Flüssigphasen-Oxidation von Glycerol an bimetallic Gold-Katalysatoren*"  
(Note *sehr gut*)

Okt 2001 – Juni 2002 **Auslandsaufenthalt, University of Bristol, Großbritannien**  
Studienaufenthalt im Rahmen des ERASMUS-Programms

Sep 1996 – Feb 1999 **Ausbildung zur Chemielaborantin, provadis GmbH, Frankfurt am Main**  
(Note *sehr gut*)

## Berufserfahrung

Jan 2006 – Juni 2009 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin, TU Darmstadt**  
Betreuung von Studenten im Grund- und Vertiefungspraktikum der Technischen Chemie

Sep 2005 – Dez 2005 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin, TU Darmstadt**  
Charakterisierung heterogener Katalysatoren mittels Physisorption (Quantachrome Autosorb 3B) und Chemisorption (Porotec Sorptomatic 1990)

Feb 2000 – Aug 2003 **Chemielaborantin, Aventis Pharma Deutschland GmbH, Frankfurt am Main**  
Werksstudententätigkeit während der Semesterferien im Bereich Prozessentwicklung

März 1999 – Okt 1999

***Chemielaborantin, Hoechst Marion Roussel Deutschland GmbH,  
Frankfurt am Main***

Angestellte in der Abteilung Prozessentwicklung

## **Schulausbildung**

Sep 1992 – Aug 1996

***Gymnasium "Am Breiten Teich", Borna***

Abschluss Abitur (Note 1,3)

## **Ehrungen**

Juli 2008

*Young Scientists Award* der International Association of Catalysis Societies

Pfungstadt, 13.12.2010